



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

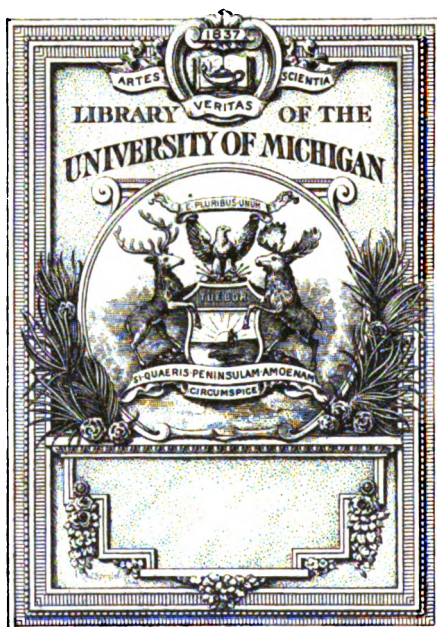
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

**B** 468748



Chem lib  
QD  
J25





# JAHRBUCH DER CHEMIE

---



# JAHRBUCH DER CHEMIE

96344

BERICHT  
ÜBER DIE  
WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN  
UND  
ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-BRAUNSCHWEIG, C. A. BISCHOFF-RIGA,  
E. F. DÜBRE-AACHEN, J. M. EDER-WIEN, P. FRIEDLAENDER-  
WIEN, C. HAEUSSERMANN-STUTTGART, F. W. KÜSTER-CLAUSTHAL,  
J. LEWKOWITSCH-LONDON, M. MÄRCKER-HALLE,  
W. MUTHMANN-MÜNCHEN, F. RÖHMANN-BRESLAU

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER  
BRAUNSCHWEIG

IX. JAHRGANG 1899

BRAUNSCHWEIG  
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN  
1900

---

**Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten**

---

## V O R W O R T.

---

Die Mitarbeiterliste des „Jahrbuches der Chemie“ hat diesmal insofern eine Veränderung erfahren, als Herr Seubert die Berichterstattung über anorganische Chemie, durch welche er fünf Jahre lang so wirksam an der Bearbeitung des Jahrbuches theilgenommen hat, wegen Mangel an Zeit niederlegen musste. An seine Stelle ist auf Wunsch des Herausgebers Herr W. Muthmann in München getreten. Der Plan des Kapitels „anorganische Chemie“ hat dadurch keine wesentliche Aenderung erfahren.

Braunschweig, im Juni 1900.

Der Herausgeber:

**Richard Meyer.**





## Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts-Braunschweig: Pharmaceutische Chemie;  
Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre u. Fr. v. Kugelgen-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und Professor E. Valenta-  
Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender-Wien: Chemische Technologie der Spinn-  
fasern.

Professor Dr. C. Haeufsermann-Stuttgart: Brenn- und Explosivstoffe;  
anorganisch-chemische Technik.

Professor Dr. F. W. Küster-Clausthal: Physikalische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch-London: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. M. Märcker, Geh. Reg.-Rath, W. Naumann u. L. Bühring-  
Halle a. S.: Agriculturchemie; Technologie der Kohlehydrate und  
Gährungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Theer- und Farbenchemie.

Professor Dr. W. Muthmann-München: Anorganische Chemie.

Professor Dr. F. Röhmnn-Breslau: Physiologische Chemie.



# INHALTSVERZEICHNISS.

## I.

	Seite
<b>Physikalische Chemie.</b> Von F. W. Küster . . . . .	1

Biographisches 1. — Literatur 2. — Hilfsmittel 2. — Stöchiometrische Untersuchungen: Massenverhältnisse chemischer Verbindungen 3. — Stöchiometrie der Gase 4. — Stöchiometrie der Flüssigkeiten 4. — Stöchiometrie fester Stoffe 5. — Die verdünnten Lösungen 8. — Systematik 9. — Verwandtschaftslehre: Thermochemie 10. — Chemische Mechanik 12. — Elektrochemie 20. — Photochemie 31. — Chemische Verwandtschaft 32.

## II.

<b>Anorganische Chemie.</b> Von W. Muthmann . . . . .	33
---	----

Biographisches 33. — Literatur 34. — Argon 35. — Wasserstoff 35. — Alkalimetalle 36. — Kupfer, Silber, Gold 38. — Alkalische Erdmetalle 43. — Zink, Cadmium, Quecksilber 45. — Bor, Aluminium, seltene Erdmetalle 47. — Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkon 49. — Zinn, Blei 52. — Stickstoffgruppe 53. — Vanadin, Niob, Tantal 62. — Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur 65. — Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran 68. — Halogene 72. — Mangan 76. — Eisen, Kobalt, Nickel 77. — Platinmetalle 80.

## III.

<b>Organische Chemie.</b> Von C. A. Bischoff . . . . .	83
--	----

Biographisches 83. — Bibliographie 85. — Nomenclatur 90. — Isomerie: Structurisomerie 93. — Stereoisomerie 96. — Tautomerie 117. — Polymerie 124. — Umlagerungen 127. — Abspaltungen 131. — Additionen 134. — Substitutionen 139. — Oxydationen 144. — Reductionen 148. — Hydrolyse 150. — Verkettungen 151. — Ringschließungen und Ringspaltungen 163. — Gruppenreagentien 180. — Bestimmungsmethoden 182. — Reaktionsregelmäßigkeiten 184. — Specielle organische Chemie: I. Kohlenwasserstoffe 193. — II. Sauerstoffverbindungen 194. — III. Stickstoffverbindungen 204. — IV. Aderweitige Verbindungen 207.

## IV.

	Seite
<b>Physiologische Chemie.</b> Von F. Böhmann . . . . .	210

Eiweißstoffe 210. — Spaltungsproducte der Eiweißkörper 213.  
 — Zuckerbildung aus Eiweiß 217. — Fettbildung aus Eiweiß 219.  
 — Aufnahme der Fettkörper durch den Organismus 220. — Chemie  
 der Milch, des Blutes, der Galle, des Harns, der Nebenniere 220. —  
 Fermentwirkungen 227.

## V.

<b>Pharmaceutische Chemie.</b> Von H. Beckurts . . . . .	230
--	-----

Neue Arzneimittel 230. — Nahrungsmittel 232. — Prüfung von  
 Drogen und Präparaten 233. — Experimentaluntersuchungen 234. —  
 Literatur 235.

## VI.

<b>Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.</b> Von H. Beckurts . . . . .	236
--	-----

Vereinbarungen und Verordnungen 236. — Milch 236. — Fette  
 237. — Fleischwaaren 239. — Kaffee 241. — Gewürze 241. — Alko-  
 holische Getränke 242. — Literatur 243.

## VII.

<b>Agriculturchemie.</b> Von M. Märcker und W. Naumann . . . . .	244
--	-----

Atmosphäre und Wasser 244. — Boden 247. — Düngung 249.  
 — Thierphysiologie 253. — Pflanzenphysiologie 254.

## VIII.

<b>Metallurgie.</b> Von E. F. Dürre und Fr. v. Kugelgen . . . . .	256
---	-----

Allgemeines 258. — Literatur 259. — Eisen: Wirthschaftliches  
 260. — Eigenschaften des Eisens 261. — Analytische Methoden  
 263. — Die Eisenindustrie verschiedener Länder 264. — Allgemeines  
 über Eisenerze 264. — Hochofenbetrieb, einschließlic Kokerei,  
 Winderhitzung und Gießerei 265. — Die Darstellung des schmied-  
 baren Eisens, seine Behandlung und Verarbeitung 271. — Alumi-  
 nium 276. — Blei 277. — Gold 279. — Kupfer 284. — Nickel 286.  
 — Platin 287. — Silber 288. — Quecksilber 289. — Zink 290. —  
 Zinn 291.

## IX.

<b>Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.</b> Von C. Haefsermann . . . . .	292
--	-----

Biographisches 292. — Brennstoffe: Calorimetrie 292. — Holz  
 293. — Torf und Braunkohlen 293. — Steinkohlen 293. — Gene-  
 ratorgase 294. — Feuerungstechnik 295. — Leuchtgas, Acetylen  
 und Carbid 296. — Literatur 298. — Explosivstoffe: Allgemeines  
 298. — Cellulosenitrate 299. — Sprengstoffmischungen 300. — Zünd-

waaren etc. 301. — Chemische Grofsindustrie: Salpetersäure 302. — Schweflige Säure 302. — Schwefelsäure 302. — Elektrolyse von Alkalichloridlösungen 304. — Ammoniaksoda 307. — Chrompräparate 307. — Manganpräparate 308. — Düngerfabrikation 308. — Glas, Cement und Materialien der keramischen Industrie: Glas 309. — Cement etc. 310. — Materialien der keramischen Industrie 311.

## X.

**Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.** Von M. Märcker, W. Naumann und L. Bühring . . . . . 312

1. Zuckerfabrikation: Biographisches 312. — Landwirthschaftliches 313. — Fabrikation 318. — Untersuchung des Zuckers 324. — Melasse 325. — Allgemeines 326. — 2. Bierbrauerei: Rohmaterialien 327. — Mälzerei 330. — Sudhausarbeit 331. — Gährung 333. — Allgemeines 334. — 3. Spiritusfabrikation: Rohmaterialien 335. — Maischprocefs 337. — Hefebereitung 339. — Gährung 340. — Rectification 346. — Anwendung des Spiritus zur Beleuchtung und zum Betriebe von Motoren 346. — Denaturirung 347. — 4. Essigfabrikation 347.

## XI.

**Technologie der Fette und Erdöle.** Von J. Lewkowitsch . . . . . 351

Fette und Wachsarten: Allgemeines 351. — Systematik; neue Fette; Bestandtheile der Fette und Wachsarten 353. — Analytische Untersuchungsmethoden 354. — Technische Producte 357. — Erdöle: a) Petroleum 358. — Theorie der Erdölbildung 358. — Systematik 361. — Neue Funde 362. — Untersuchungsmethoden 363. — Technologisches 363. — b) Braunkohlenöle 364. — c) Schieferöle 365.

## XII.

**Theer- und Farbenchemie.** Von Richard Meyer . . . . . 366

Allgemeines 366. — Der Theer und seine Bestandtheile 369. — Zwischenproducte der Theerindustrie 371. — Die Farbstoffe: Allgemeines 385. — Azoxyfarbstoffe 388. — Azofarbstoffe 389. — Hydr-azonfarbstoffe 397. — Di- und Triphenylmethanfarbstoffe 398. — Akridinfarbstoffe 407. — Chinonimidfarbstoffe 409. — Thiazolfarbstoffe 423. — Oxyketonfarbstoffe 424. — Indigo 437. — Farbstoffe unbekannter Constitution 439.

## XIII.

**Chemische Technologie der Spinnfasern.** Von P. Friedlaender . . . 444

Allgemeines 444. — Spinnfasern: Seide 445. — Wolle 446. — Pflanzliche Faserstoffe 446. — Färberei und Zeugdruck: Allgemeines 447. — Baumwolle 449. — Anwendung des künstlichen Indigos 452.



## XIV.

<b>Photographie. Von J. M. Eder und E. Valenta . . . . .</b>	<b>Seite 454</b>
--	----------------------

Objective 454. — Chemische Wirkungen des Lichtes 455. — Spectroskopie 458. — Farbige Photographie 460. — Photographische Platten und Papiere 461. — Natur des latenten Bildes 463. — Sensibilisatoren 465. — Entwickler 466. — Abschwächung und Verstärkung des Bildes 468. — Copirverfahren 471. — Tonung 473. — Photographische Druckverfahren 474. — Negativlack 474.

---

<b>Sach-Register . . . . .</b>	<b>475</b>
<b>Autoren-Register . . . . .</b>	<b>501</b>
<b>Berichtigungen . . . . .</b>	<b>513</b>

---

# Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster.

---

Das scheidende Jahrhundert hat uns in Robert Wilhelm Bunsen den Altmeister entrissen, der länger als die Hälfte dieses Jahrhunderts forschend und lehrend unsere Wissenschaft förderte, in allen ihren Theilen, ganz besonders aber auch in der physikalischen Chemie. Ausgestattet mit den hervorragendsten Naturforschertugenden, hatte er sein langes Leben ganz in den Dienst der Wissenschaft gestellt, und so wurden ihm denn Erfolge zu Theil, so epochemachend und von so dauernder Bedeutung, wie sie nur wenigen Sterblichen vergönnt waren. Die Spectralanalyse allein würde ausreichen, seinen Namen, gemeinsam mit dem Gustav Kirchhoff's, unsterblich zu machen; ihr reihen sich die mit H. E. Roscoe ausgeführten photometrischen Untersuchungen an. Die Construction des nach Bunsen benannten galvanischen Elementes ermöglichte ihm seine bahnbrechenden elektrolytischen Arbeiten, und das Eiscalorimeter wurde ein ebenso wichtiges wie bequemes Hülfsmittel zur Controle von Atomgewichten. Aber nicht nur die großen, glänzenden Errungenschaften in der reinen Wissenschaft haben Bunsen's Namen unsterblich gemacht, auch viele kleine, oft unscheinbare Dinge, die aber doch seit Langem zum Lebensbedürfnis für jeden Chemiker geworden sind — wie Brenner, Stative und vieles Andere — werden dafür sorgen, daß der Name Bunsen nie der Vergessenheit anheimfallen wird. Sein Photometer ist in den Gas- und elektrischen Lichtwerken allgemein im Gebrauch; der Bunsenbrenner aber dient jetzt im Haushalte wie in der Industrie als Wärmequelle, während er andererseits die Glühkörper der Auerlampen zum Leuchten bringt.

Ganz am Schluß des dem Berichtsjahre vorhergehenden Jahres verstarb Hermann Wilhelm Vogel, einer der hervorragendsten und eifrigsten Förderer auf dem Gebiete der Photochemie und der Spectralanalyse.

In Carl Friedrich Rammelsberg verloren wir einen Forscher, der mit Recht ein halbes Jahrhundert lang als erste Autorität auf dem Gebiete der Mineralchemie galt. Auch die Krystallographie verdankt ihm Arbeiten von dauerndem Werthe. Er war der Erste, der in Preußen ein Unterrichtslaboratorium einrichtete.

Auch der Physiker Gustav Wiedemann ist hier zu nennen, am meisten wohl bekannt durch sein großes Lehrbuch der Elektrizität und die Herausgabe der Annalen der Physik. Er hat aber die physikalische Chemie, welche er in Leipzig eine Reihe von Jahren als akademischer Lehrer vertrat, auch durch einige wichtige Arbeiten gefördert; sie betrafen die Dissociation wasserhaltiger Salze und die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse; die sorgfältige Bestimmung des Ohm ist für die Elektrizitätslehre und die Elektrochemie von Wichtigkeit gewesen.

---

Literatur. Von den Erscheinungen des Berichtsjahres auf dem Büchermarkte ist in erster Linie die längst ersehnte dritte Auflage von Ostwald's Grundriss der allgemeinen Chemie (Leipzig, Engelmann, 1899) zu begrüßen. Der Grundriss fehlte seit Jahren und war auch für schweres Geld nicht mehr aufzutreiben, was im Interesse des Unterrichtes sehr zu bedauern war. Da er doch in jedes Interessenten Hand ist, kann an dieser Stelle auf eine Besprechung füglich verzichtet werden. — Von desselben Autors Lehrbuch der allgemeinen Chemie ist des 2. Bandes 2. Theil, 4. Lieferung ausgegeben. (Leipzig, Engelmann, 1899.) Dieselbe umfaßt die Seiten 605 bis 828 und behandelt die chemischen Gleichgewichte zweiter Ordnung. — Die mit Recht so beliebte und weit verbreitete kleine Elektrochemie von R. Lüpke ist in dritter, wesentlich vermehrter und verbesserter Auflage erschienen. (Berlin, Springer, 1899.)

---

Hilfsmittel. Eine äußerst einfache und dem Anscheine nach recht zweckmäÙig construirte automatische Quecksilberluftpumpe ist von F. Friedrichs<sup>1)</sup>, ein Apparat zum Reinigen des Quecksilbers von W. Palmaer<sup>2)</sup> beschrieben worden.

Die zur Lösung praktischer wie theoretischer Fragen gleich wichtige Methode der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen ist von F. M. Raoult<sup>3)</sup> noch weiter ausgebildet worden, so daß jetzt Gefrierpunkte auf 0,001° genau, unter Umständen sogar auf 0,0002° bestimmt werden können.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 498. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1391—1392. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 616—661.

S. L. Bigelow<sup>1)</sup> hat mit gutem Erfolge den Beckmann'schen Siedeapparat für Molekulargewichtsbestimmungen elektrisch geheizt. Eine Spirale aus 20 cm Platindraht von 0,1 mm Stärke hängt frei in der zu erhitzenden Lösung, die ein Strom von etwa 2 Amp. zu sehr gleichmäßigem Kochen bringt. Da der Widerstand etwa 5 Ohm beträgt, genügt eine Stromquelle von 10 Volt.

Der innere Widerstand von Normalelementen ist von E. Cohen<sup>2)</sup> untersucht worden. Derselbe ändert sich natürlich unberechenbar mit Menge und Lage der ausgeschiedenen Krystalle in der Lösung. Werden die Elemente mit klarer Lösung und möglichst wenig Depolarisationsmittel gefüllt, so ist ihr Widerstand wesentlich kleiner und recht constant, so daß solche Elemente besonders brauchbar für Galvanometermessungen sind.

J. H. van't Hoff<sup>3)</sup> hat darauf hingewiesen, wie die Bestimmung der elektromotorischen Kraft und der Leitfähigkeit als Hilfsmittel für gewisse analytische Arbeiten dienen kann, z. B. für die Beantwortung der Frage, ob eine sich mit einem Salze allmählich sättigende Lösung den Sättigungszustand schon erreicht hat oder nicht.

---

## Stöchiometrische Untersuchungen.

### Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Unleidliche Zustände waren dadurch entstanden, daß im Laufe der letzten Jahre sich drei Reihen von Atomgewichtszahlen eingebürgert hatten, deren Grundlagen der Sauerstoff mit 16,000, mit 15,96 und mit 15,88 ist. Hier dürfte nun endlich eine durchschlagende Besserung erreicht sein dadurch, daß die Deutsche Chemische Gesellschaft auf Vorschlag der Commissionsmitglieder H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert<sup>4)</sup> eine Tabelle der Atomgewichtszahlen zur Annahme empfohlen hat, welcher Sauerstoff gleich 16,000 zu Grunde liegt<sup>5)</sup>. Diese Zahlen sind für den praktischen Gebrauch bestimmt und deshalb mit nur so viel Stellen aufgeführt, daß auch die letzte noch als sicher gelten darf. In der Wissenschaft pflegt man bekanntlich eine Stelle mehr aufzunehmen, so daß die vorletzte als sicher, die letzte als unsicher angesehen wird, was aus bekannten rechnerischen Gründen geboten erscheint.

---

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 280—287. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 723—736. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 57—60. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2761—2768. — <sup>5)</sup> Vergl. Jahrb. 8 (1898), 65.

## Stöchiometrie der Gase.

O. Bleier und L. Kohn<sup>1)</sup> haben nach dem schon vor 12 Jahren von Schall angegebenen Princip ein allgemein anwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck ausgearbeitet. Der von ihnen benutzte Apparat zeichnet sich dem Schall'schen gegenüber durch wohlthuende Einfachheit im Bau und in der Handhabung aus. Die Bestimmung beruht darauf, daß in mehr oder weniger verdünnter Luft bei constanter Temperatur der gewogene Körper verdampft wird, worauf man das ursprüngliche Volumen durch Druckänderung wieder herstellt, die man an einem Differentialmanometer abliest. Aus den mitgetheilten Daten ergibt sich, daß die Methode recht gute Resultate giebt.

## Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Von M. Reinganum<sup>2)</sup> ist eine neue Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \frac{(v-b)^4}{v^3} = RT$$

aufgestellt worden, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muß.

Ist  $d_c$  die kritische Dichte eines Stoffes,  $T_c$  die kritische Temperatur,  $p_c$  der kritische Druck, so ist das Molekulargewicht

$$m = \frac{d_c}{3,6} \cdot 22,4 \cdot \frac{T_c}{273} \cdot \frac{1}{p_c},$$

wie aus Untersuchungen von Young hervorgeht. Das heißt mit anderen Worten, das kritische Volumen ist 3,6 mal so groß, als es sich bei Anwendung der Gasgesetze berechnet.

Eine andere Beziehung der Dichte als bei der Temperatur  $T$  zu den oben genannten Größen hat Mathias aufgestellt in dem Ausdruck

$$d_c = \frac{d}{2 \left(2 - \frac{T}{T_c}\right)},$$

welcher mit dem obigen combinirt

$$m = 11,4 d \frac{T_c}{p_c \left(2 - \frac{T}{T_c}\right)}$$

ergiebt. D. Berthelot<sup>3)</sup> hat nach dieser Formel die Molekulargewichte vieler Stoffe berechnet. Sie stimmen bei den meisten

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 20, 505–539. — <sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., Göttingen, 1899. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 606–609.

mit denen der Gase und Dämpfe vollkommen überein, größere Abweichungen finden sich nur bei einigen Hydroxylverbindungen. Von diesen ergab

	<i>M</i> gefunden	<i>M</i> berechnet
Essigsäure . . . . .	80,6	80
Methylalkohol . . . .	45,8	32
Aethylalkohol . . . .	51,6	46
Propylalkohol . . . .	64,8	60
Wasser . . . . .	25,1	18

Also auch hiernach sind die Molekeln der Körper im gasförmigen und im flüssigen Zustande im Allgemeinen identisch — ein Schluss, zu dem auch andere Forscher auf anderen Wegen ja schon mehrfach gekommen sind.

Im Allgemeinen werden optisch active Molekeln anders drehen, als ihre Spaltungsproducte, z. B. ihre Ionen. Deshalb ist auch ein gewisser Zusammenhang vorherzusehen zwischen dem Drehungsvermögen der Lösung eines optisch activen Salzes und dem Grade seiner Ionenspaltung, also auch seiner Leitfähigkeit. E. Rimbach<sup>1)</sup> hat nun diesen Zusammenhang zwischen Ionenspaltung und Drehungsvermögen an Lösungen von Mandelsäure und ihrer Natriumsalze ganz der Theorie entsprechend bestätigen können. Es ist deshalb ganz unzulässig — was aber doch sehr oft geschieht — bei schwachen Elektrolyten aus Messungen Grenzwerte zu extrapolieren.

Aus den Oberflächenspannungen verdünnter bis gesättigter Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Lithiumchlorid geht nach C. E. Linebarger<sup>2)</sup> hervor, daß bei steigendem Molekulargewicht der Salze die Oberflächenspannung kleiner wird.

### · Stöchiometrie fester Stoffe.

Der Streit, ob die „flüssigen Krystalle“ homogene Gebilde seien oder nicht, ist immer noch nicht ganz vorüber. Einen Beitrag zur Lösung der Frage liefert eine Arbeit von R. Abegg und W. Seitz<sup>2)</sup> über das dielektrische Verhalten einer krystallinen Flüssigkeit. Das p-Azoxyanisol zeigt bei der Umwandlung der isotropen in die anisotrope Flüssigkeit keine plötzliche Aenderung der Dielektricitätsconstante, sowie sich aber in der krystallinen Flüssigkeit Krystalle der festen Form abzuscheiden beginnen, wird das Telephonminimum unscharf und die Constante ändert sich plötzlich. Die anisotrope Flüssigkeit ist nun zwar trübe — was verdächtig ist, aber da das Telephonminimum scharf bleibt, so scheint ein Inhomogenwerden durch Ausscheiden fester Kryställchen doch ausgeschlossen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 251—256. — <sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 411—415. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 491—493.



Auch R. Schenck<sup>1)</sup> hat sich weiter mit den „flüssigen Krystallen“ beschäftigt. Die Umwandlungstemperatur des p-Azoxyanisols blieb unverändert sowohl nach fractionirter Krystallisation, wie auch nach dem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, so daß an der Einheitlichkeit der flüssigen Krystalle nicht zu zweifeln ist. Ostwald hat nun die Vermuthung ausgesprochen, daß bei den krystallinischen Flüssigkeiten ein kritischer Punkt fest-flüssig bestehe, der in der Nähe des Umwandlungspunktes liege. Der Autor hat versucht, diese Annahme zu prüfen. Er kommt zu dem Schlufs, daß ein Druck von 364 resp. 243 Atm. dazu gehöre, um kritische und Umwandlungstemperatur gleich werden zu lassen.

In einer vierten Untersuchung über die krystallinischen Flüssigkeiten theilen R. Schenck und Fr. Schneider<sup>2)</sup> mit, daß durch steigenden Zusatz von Benzophenon das anfangs enantiotrope p-Azoxyanisol monotrop wird. Gemische aus p-Azoxyphe-netol und p-Azoxyanisol zeigen ein Verhalten, das die Verfasser zu dem Schlusse führt, flüssige isomorphe Mischungen seien Lösungen. Dem wird man zustimmen können und müssen. Daraus darf man aber nicht weiter schließen, daß nun auch die festen isomorphen Mischkrystalle nicht von den Lösungen zu trennen seien. Der Referent hat ja gerade deshalb den Unterschied zwischen Lösungen und (vollkommen) isomorphen Mischungen aufgestellt, weil in ersteren Concentrationsunterschiede sich durch die Bethätigung des osmotischen Druckes auszugleichen suchen, in den isomorphen Mischungen aber nicht. In gemischten flüssigen Krystallen steht aber einer Osmose nichts im Wege. — Die Depressionsconstante des p-Azoxyanisols ist sehr groß, 719 bis 767, für Cholesterylbenzoat ist sie gar 1151 bis 1176.

P. Orloff<sup>3)</sup> hat den Einfluß zahlreicher Lösungsgenossen auf die Ausbildung der Chlornatriumkrystalle untersucht. Während viele Substanzen an den Krystallen ungewöhnliche Flächen hervor-rufen, thun andere das nicht, ohne daß eine Gesetzmäßigkeit zum Vorschein käme.

S. D. Gloss<sup>4)</sup> hat das Molekulargewicht von rhombischem, monoklinem und plastischem Schwefel, gelöst in Naphtalin und in Phosphor, nach der Gefriermethode bestimmt. Es ergaben sich keine Unterschiede für die verschiedenen Modificationen, denen demnach in gelöster Form dasselbe Molekulargewicht  $S_8$  zukommt. Wir haben es also mit physikalischer Iso-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 280—288. — <sup>2)</sup> Ibid. 29, 546—547. —

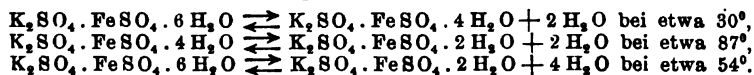
<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Krystallogr. 31, 516—517. — <sup>4)</sup> The Journ. of physical Chem. 2, 421—426.

merie zu thun, die an die Krystallstruktur gebunden ist und deshalb mit dieser verschwindet.

K. Schaum<sup>1)</sup> hat seine Untersuchungen über hylotrop-isomere Körperformen<sup>2)</sup> weiter fortgesetzt. Die beiden krystallisirten Schwefelformen sind physikalisch-isomer, der amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel steht aber zu ihnen im Verhältniß der chemischen Isomerie, da er sicher von dem gewöhnlichen unterkühlten Schwefel verschieden ist und physikalische Isomerie zwischen flüssigen Substanzen nicht vorkommt. Mit dieser Annahme ist in Uebereinstimmung, daß die Erstarrungstemperatur des Schwefels abhängig ist von der Höhe und der Dauer des Erhitzens, was darauf hindeutet, daß in dem geschmolzenen Schwefel etwas Neues gelöst ist, das durch das Erhitzen entsteht. Der Vorgang ist wahrscheinlich eine mit der Temperatur rasch fortschreitende Dissociation. Wie bekannt ist, wird Schwefel bei 168° plötzlich sehr zähe. Da hierbei Wärme verbraucht wird, ist die neue Form energiereicher. — Das Zinn ist trimorph und besitzt zwei Umwandlungspunkte. Der eine liegt zwischen 17° und 35°, der andere bei etwa 200°.

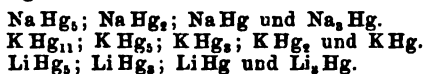
Wie nicht anders zu erwarten war, folgt aus Versuchen, die D. Gernez<sup>3)</sup> angestellt hat, daß die Dämpfe des rothen und des gelben Quecksilberjodids identisch sind. Durch Impfung der sich condensirenden Dämpfe kann man ganz nach Belieben die rothe oder die gelbe Form des Salzes erhalten. Es handelt sich also augenscheinlich um eine Verschiedenheit, die in der Krystallstruktur begründet ist und deshalb mit dieser verschwindet (Verdampfen, Lösen).

Die Zahl der eingehend untersuchten Beispiele von Salzen, welche sich bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Krystallwassergehalt abscheiden, ist wieder vermehrt worden. Für das Kaliumferrosulfat haben F. W. Küster und A. Thiel<sup>4)</sup> die Löslichkeit für die Temperaturen von 0 bis 100° untersucht und bei der graphischen Darstellung einen Curvenzug erhalten, der sich aus drei Einzelcurven zusammensetzt, deren Schnittpunkte bei 30° und bei 87° liegen. Diese drei Curven gehören drei verschiedenen Salzen an, die sechs, resp. vier und zwei Molekeln Krystallwasser enthalten. Die Curven ließen sich auch mehr oder weniger weit über die Schnittpunkte hinaus verfolgen, woraus sich ein weiterer Umwandlungspunkt ergab:



<sup>1)</sup> Liebig's Ann. 308, 18—40. — <sup>2)</sup> Vgl. Jahrb. 1898, S. 22 f. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 126, 1516—1519. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 21, 118—121.

Die Amalgame des Lithiums, Kaliums und Natriums sind von E. Maey<sup>1)</sup> sehr sorgfältig auf ihre Volumenverhältnisse hin untersucht worden. Knicke in den Volumencurven treten bei den folgenden Mischungen auf, die der Verf. deshalb als „Verbindungen“ ansieht:



Der Chemiker wird sich kaum entschließen, diese „Verbindungen“ als chemische aufzufassen, man wird sie vielmehr mit den krystallwasserhaltigen Salzen etc. zu den „Krystallstrukturverbindungen“ rechnen. Es wäre deshalb wohl von Interesse, die Volumenverhältnisse dieser „Verbindungen“ auch im flüssigen Zustande ausführlich zu untersuchen.

### Die verdünnten Lösungen.

Eine interessante Untersuchung über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel ist von P. Walden<sup>2)</sup> ausgeführt worden. Sehr viele Stoffe, darunter auch viele anorganische Salze, lösen sich leicht in Schwefeldioxyd, und zwar zum Theil unter Ionenspaltung, die oft beträchtlicher ist, als in den entsprechenden wässrigen Lösungen. Zuweilen sind die Lösungen charakteristisch gefärbt. Die in Schwefeldioxyd gelösten Salze zeigen sämtlich elektrische Leitfähigkeit, die zum Theil beträchtlicher gefunden wurde, als die der Lösungen in Wasser. Bei fortschreitender Verdünnung ist die Leitfähigkeitszunahme meist viel größer als in Wasser. So ist z. B. für Jodkalium in Wasser  $\mu_{512} - \mu_{16}$  etwa gleich 10, in Schwefeldioxyd aber 45,5. Die in Wasser beobachteten Regelmäßigkeiten der Ionengeschwindigkeiten finden sich in Schwefeldioxyd vielfach nicht wieder. — Die molekulare Siedepunktserhöhung berechnet sich für Schwefeldioxyd zu 15,02, während sie sich in bester Uebereinstimmung aus Versuchen mit Acetanilid, Naphtalin und Toluol zu 15,00 ergibt. Als unter Benutzung dieser Constanten die Molekulargewichte einiger Salze (meist Jodide) bestimmt wurden, ergaben sich Werthe, die von den theoretischen, einfachen unregelmäßig abwichen, indem sie theils bis doppelt zu groß, theils zu klein bis zur Hälfte ausfielen. Es sind das also ähnliche Unregelmäßigkeiten, wie sie auch Ammoniak als Lösungsmittel giebt, und die ihre Erklärung noch nicht gefunden haben.

Wenn sich unter dem Einflusse eines Potentialgefälles bewegenden Ionen ein Hinderniß entgegengesetzt wird, etwa in der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 119—138. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2862—2871.

Form einer halbdurchlässigen Wand, so läßt sich erwarten, daß die Ionen auf dieses Hinderniß einen Druck ausüben, der etwa dem Winddrucke vergleichbar ist. K. Schreiber<sup>1)</sup> hat diesen Druck in der That in dem erwarteten Sinne nachweisen können, jedoch weicht der gemessene Werth von dem theoretisch berechneten sehr stark ab, so daß der Verf. die kinetische Theorie des osmotischen Druckes hier als nicht anwendbar glaubt ansehen zu sollen.

H. M. Goodwin und G. K. Burgers<sup>2)</sup> haben untersucht, ob und wie weit sich der osmotische Druck ätherischer Lösungen dem Boyle-van't Hoff'schen Gesetz anschließt. Naphtalin, Benzophenon und Diphenylamin verhielten sich in Aetherlösung wie leicht compressibele Gase, während Azobenzol fast den Gesetzen eines idealen Gases folgt.

Ueber das Sieden von Flüssigkeitsgemischen hat J. H. Pettit<sup>3)</sup> sehr sorgfältige Versuche angestellt. Es wurden nicht nur die Siedepunkte verschiedener Mischungen bestimmt, sondern zum Theil auch die Dämpfe analysirt, welche sich aus verschiedenen zusammengesetzten Mischungen entwickelten.

Die Halogenverbindungen des Cadmiums zeichnen sich bekanntlich durch ganz besonders geringe Ionenspaltung aus, es muß deshalb überall da, wo Cadmium- und Halogenionen zusammentreffen, eine Bildung ungespaltener Molekeln, also eine Verminderung des osmotischen Druckes, eine Erniedrigung des Siedepunktes der Lösungen eintreten. Diese Vorhersage der Theorie hat denn auch durch Versuche von T. W. Richards und W. L. Harrington<sup>4)</sup> ihre Bestätigung gefunden. So fiel der Siedepunkt von Salzsäure nicht nur durch Zusatz von Cadmiumoxalat und Cadmiumnitrat, sondern die Erniedrigungen stimmten mit den berechneten sogar über Erwarten gut überein. Analoge Versuche, welche C. M. C. Gordon, L. J. Henderson und W. L. Harrington<sup>5)</sup> mit Natriumchlorid und Cadmiumsulfat anstellten, ergaben sogar größere Erniedrigungen als die erwarteten, was wohl auf Complexbildung zurückzuführen ist.

### Systematik.

Eine Untersuchung K. Dittrich's<sup>6)</sup> über die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus hat recht interessante Thatsachen zu Tage gefördert. Die Uranylsalze verschiedener Säuren ordnen sich ihrer Ionisation nach in die Reihenfolge der Stärke der fraglichen Säuren, so daß sich also die

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 79—95. — <sup>2)</sup> Ibid. 28, 99—114. — <sup>3)</sup> The Journ. of physical Chem. 3, 349—363. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 421—425. — <sup>5)</sup> Ibid. 27, 425—428. — <sup>6)</sup> Ibid. 29, 449—490.

Ionisation der Salze additiv zusammensetzt aus der Ionisations-tendenz der componirenden Ionen. Die Hydrolyse ist auch bei den Salzen mit schwacher Säure nicht weitgehend. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations  $\frac{1}{2} \text{UO}_2$  ist 56 (berechnet aus der Leitfähigkeit des Nitrates). Nitrat und Chlorid geben in Uebereinstimmung mit der Leitfähigkeit nach der Gefriermethode grofse *i*-Werthe. Für das Sulfat und die Salze mit schwachen Säuren aber werden die *i*-Werthe so klein erhalten, dafs hier sicher Complexbildung erfolgt, eine Annahme, die durch Ueberführungsbestimmungen weitgehende Bestätigung erfuhr; denn hier wanderte das Uran mit dem Anion. Mit Natriumoxalat entsteht z. B. das complexe Anion  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Bei der Bildung der Complexe treten zum Theil starke Wärmetönungen auf, die bald positiv, bald negativ sind.

Frühere Untersuchungen hatten ergeben<sup>1)</sup>, dafs Alaune in wässriger Lösung höchstens bei grofsen Concentrationen, und auch hier nur zum kleinen Theil, bestehen, sonst aber in die Componenten resp. deren Ionen zerfallen sind. H. C. Jones und K. Ota<sup>2)</sup> haben nun analoge Untersuchungen an den Lösungen einiger „Doppelchloride“ vorgenommen, aus deren Leitfähigkeit zu erschliessen ist, dafs hier bei den Salzen  $2 \text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ ;  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$ ;  $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$  und  $2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$  in concentrirter Lösung die Complexbildung sehr viel weiter vorgeschritten ist, in verdünnter Lösung sind aber auch diese Salze fast vollständig zerfallen. Am beständigsten ist das complexe Kalium-Zinkchlorid, dessen etwas über normale Lösung um 40 Proc. schlechter leitet, als es sich aus der Leitfähigkeit der Componenten berechnet. Ganz ähnliche Resultate ergaben sich für die Salze  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{CdCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ;  $2 \text{NaCl} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KBr} \cdot \text{CdBr}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ;  $2 \text{NaBr} \cdot 3 \text{CdBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $3 \text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{ZnBr}_2$ . Das Natriumcadmiumbromid scheint noch in *n*: 7000-Lösung zu existiren.

## Verwandtschaftslehre.

### Thermochemie.

T. J. Baker<sup>3)</sup> hat die Verbindungswärme von Kupfer mit Zink aus der Lösungswärme von Legirungen in Chlorwasser und Salpetersäure herzuleiten gesucht. Es zeigte sich, dafs bei der Vereinigung von Zink mit Kupfer bis zu 30 Proc. von letzterem überhaupt keine Verbindungswärme auftritt, bei steigendem

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 1897, 31. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 5—14, 110—141. — <sup>3)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 195—196.

Kupfergehalte sollen dann steigende Verbindungswärmen auftreten, die mit 46 Cal. pro Gramm Legirung mit 62 Proc. Kupfer ihr Maximum erreichen. Für diejenigen, welche in den Legirungen immer noch chemische Verbindungen sehen möchten, sei bemerkt, daß einer Legirung von 62 Proc. Kupfer keine Mischung nach einfachen atomistischen Verhältnissen nahe liegt. Die Wärmetönung wird bei weiter steigendem Kupfergehalte wieder kleiner und erreicht die Null bei 100 Proc. Kupfer.

F. P. Dunnington und T. Hoggard<sup>1)</sup> haben für eine grosse Anzahl von Salzlösungen die Verdünnungswärmen gemessen. Diese Verdünnungswärmen sind bald positiv, bald negativ, meist behalten sie für ein und dasselbe Salz das Vorzeichen bei, doch kommen auch Vorzeichenwechsel vor, wie eines der folgenden Beispiele zeigt. Wird 1 Mol. Ammoniumacetat, gelöst in 3 Mol. Wasser, mit einem 4. Mol. Wasser versetzt, so ist die auftretende Wärmetönung + 119. Das 5. Mol. Wasser giebt + 103, das 6. giebt + 95, das 8. giebt + 60, das 10. giebt + 52, das 12. giebt + 44 und das 20. + 27. Beim Ammoniumnitrat sind umgekehrt alle Wärmetönungen negativ, nämlich für das 5. Mol. Wasser — 290, für das 6. — 205, für das 7. — 172, für das 9. — 122, für das 11. — 97, für das 13. — 68 und für das 24. — 19. Beim Calciumnitrat aber tritt Zeichenwechsel ein, denn das 10. Mol. giebt + 131, das 11. giebt + 41, das 12. giebt + 21, das 13. giebt + 8, das 14. giebt — 5, das 15. giebt — 22, das 17. giebt — 53, das 36. giebt — 36, das 41. giebt — 30. Bei dem letztgenannten Salze geht also die negative Wärmetönung durch ein Maximum und die Wärmetönungen sind auch bei starker Verdünnung noch recht groß.

J. H. Pollok<sup>2)</sup> hat die Temperaturänderung gemessen, welche bei vielen bei 9° gesättigten Lösungen eintritt, wenn sie auf das doppelte Volumen verdünnt werden. Es wurde beobachtet:

$\text{NaCl} + 0,50^\circ$ ;  $\text{NaNO}_3 - 1,83^\circ$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,04^\circ$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,17^\circ$ ;  $\text{KCl} - 0,47^\circ$ ;  $\text{KNO}_3 - 0,35^\circ$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 0,04^\circ$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3 - 0,40^\circ$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 0,14^\circ$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0,41^\circ$ ;  $\text{CaCl}_2 + 0,60^\circ$ ;  $\text{BaCl}_2 - 0,06^\circ$ ;  $\text{MgSO}_4 \pm 0,0^\circ$ ;  $\text{ZnSO}_4 + 0,04^\circ$ ;  $\text{CuSO}_4 + 0,03^\circ$ ;  $\text{FeSO}_4 + 0,02^\circ$ ;  $\text{Pb(NO}_3)_2 + 0,35^\circ$ .

Die Bildungswärme des Calciumoxyde<sup>3)</sup> hat H. Moissan<sup>3)</sup>, von den Elementen ausgehend, gemessen, indem er Calcium mit Wasser zur Reaction brachte. Man kennt jetzt die folgenden Bildungswärmen, deren Vergleich interessant ist ( $\text{K}_2, \text{O}$ ) = 98,2 Cal.; ( $\text{Na}_2, \text{O}$ ) = 100,9 Cal.; ( $\text{Li}_2, \text{O}$ ) = 141,2 Cal.; ( $\text{Mg}, \text{O}$ ) = 143,4 Cal.; ( $\text{Ca}, \text{O}$ ) = 145 Cal. Calcium setzt aus den hier genannten anderen Oxyden das fragliche Metall in Freiheit, nur Magnesium nicht

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 207—211. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. [7] 16, 162—220. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 384—387.



von dem es vielmehr seinerseits reducirt wird. Moissan glaubt deshalb, daß die Bildungswärme des Magnesiumoxyds zu klein bestimmt sei.

### Chemische Mechanik.

Nach Versuchen von Berthelot und Le Chatelier<sup>1)</sup> nimmt die Explosionsgeschwindigkeit des Acetylens mit dem Drucke beträchtlich zu. Bei 5 Atm. schreitet die Explosionswelle in der Secunde 1000 m fort, bei 36 Atm. 1600 m.

Es hatte sich ergeben<sup>2)</sup>, daß die Ionisation starker Elektrolyte in bis 60 proc. Alkohol ebenso groß ist, wie in Wasser. Und doch ist die Inversionsgeschwindigkeit in solchem Alkohol eine viel kleinere, so daß es sich hier augenscheinlich um eine Wirkung des geänderten Mediums handelt. Diese Verhältnisse sind von E. Cohen<sup>3)</sup> eingehend untersucht und erörtert worden.

Gernez hatte gefunden, daß Schwefel, welcher verschieden lange und verschieden hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzt war, beim Abkühlen auch noch nach längerer Zeit verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit und verschiedenen Schmelzpunkt zeigt, was durch einen verschiedenen Gehalt des Schwefels an in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel erklärt wurde<sup>4)</sup>. F. W. Küster<sup>5)</sup> hat nun versucht, die Richtigkeit dieser Erklärung experimentell durch Isolirung des „unlöslichen“ Schwefels zu beweisen. Es hat sich jedoch ergeben, daß die gedachte Erklärung nicht stichhaltig ist, indem sich zwar der unlösliche Schwefel bei hoher Temperatur reichlich bildet, beim Sinken der Temperatur aber so rasch wieder verschwindet, daß er die von Gernez studirten Erscheinungen nicht veranlassen kann, so daß hier ein Widerspruch bestehen blieb. Diesen hat nun inzwischen eine von R. Brauns<sup>6)</sup> veröffentlichte Untersuchung vielleicht beseitigt, denn nach Brauns entstehen beim Krystallisiren des Schwefels auch noch eine ganze Reihe anderer Formen, welche die beobachteten Verschiedenheiten gerade so gut veranlassen können, als der „unlösliche“ Schwefel.

Nach Versuchen von A. v. Sigmond<sup>7)</sup> verläuft die Hydrolyse der Maltose bei gleicher Säureconcentration gerade wie die Rohrzuckerinversion nach der Formel

$$C = \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{b}{b-x}.$$

Die Arrhenius'sche Formel gestattet aus den Constanten

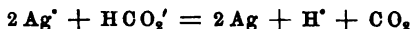
<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 427—434. — <sup>2)</sup> Dieses Jahrb. 1898, S. 11 f. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 145—153. — <sup>4)</sup> Dieses Jahrb. 1897, S. 50.

— <sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 18, 365—370. — <sup>6)</sup> Neues Jahrb. f. Miner., Beilage-Band XIII, 39—89. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 385—400.

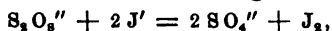
für 63,7 und 69,7° die für 74° mit guter Anlehnung an das Experiment auszurechnen. Wenn man die mit Normalsalzsäure erhaltene Constante gleich 100 setzt, so ist die für Normalschwefelsäure 40,5, für Normaloxalsäure 14,07. Die analogen Zahlen für die Rohrzuckerinversion sind 100, 53,7 und 18,17. (Dafs 40,5 : 14,07 nahe gleich 53,7 : 18,17 ist, ist doch wohl ohne Bedeutung!) Die Rohrzuckerinversion verläuft übrigens weit schneller als die Maltosespaltung.

Der Umsetzungs-gleichung nach,

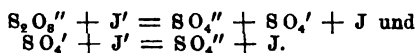


mufs die Reduction von Silbersalzen durch Formiat eine Reaction dritter Ordnung sein. Messungen von A. A. Noyes und G. J. Cottle<sup>1)</sup> haben diese Forderung der Theorie bestätigt.

Das Persulfation und Jodionen reagieren nach der Gleichung



die Reaction sollte also eine solche dritter Ordnung sein, nach Messungen von Th. S. Price<sup>2)</sup> ist sie jedoch zweiter Ordnung, was der Verf. nicht zu deuten vermag. Vielleicht zerfällt die Reaction in zwei Einzelvorgänge, von welchen nur der erste mefsbarer Zeit bedarf:



Besonders interessant ist nun bei dieser Reaction noch, dafs sie durch Katalysatoren sehr stark beeinflusst wird. Das Wasserstoffion ist unwirksam, Ferri- und Ferroionen wirken ihrer Concentration proportional energisch, dem entsprechend Ferrifluorid nicht, da es nicht ionisirt ist. Auch Kupfersulfat beschleunigt der Concentration proportional, durch Wasserstoffionen wird es behindert, was bei den Eisensalzen gerade umgekehrt ist. Bichromat, Chromsäure, Natriumnitrit, die Sulfate von Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Magnesium, Kalium, Natrium und Ammonium, sowie Molybdänsäure und Vanadinsäure sind unwirksam. Gemische von Kupfer- und Eisensalzen wirken energischer als die unvermischten Substanzen, was schon Moritz Traube gelegentlich der Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium beobachtet hatte. Dafs schon sehr kleine Mengen von Substanzen die hier behandelte Reaction sehr beträchtlich beeinflussen, geht recht schlagend daraus hervor, dafs Schwefelsäure verschiedener Herkunft sehr verschieden wirkte, obwohl Verunreinigungen in der Säure nicht nachgewiesen werden konnten. Das Wesen dieser katalytischen Einflüsse ist eben noch in ein undurchdringliches Dunkel gehüllt, man kann einstweilen nur die Thatfachen registriren. Neue That-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 579—584. — <sup>2)</sup> Ibid. 27, 474—512.

sachen zu dem Capitel bringt auch noch eine Untersuchung N. Schilow's<sup>1)</sup> über katalytische Erscheinungen bei der Oxydation von Jodwasserstoff durch Bromsäure bei. Wenn man in essigsaurer Lösung Kaliumbromat auf Jodkalium wirken läßt, so wirken Arsenmolybdänsäure, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Ferro- und Ferrisulfat sowie Pyrogallussäure stark beschleunigend, während umgekehrt Natriumphosphit, primäres Natriumsulfid, Nitrobenzol, Hydrochinon und Resorcin stark verzögern. Kupferbromür ist unwirksam. Die Versuche sind nur vorläufige.

Auch die Verseifung des tristearinsäuren Glycerins sollte nach der Umsetzungsgleichung tetramolekular verlaufen, sie ist aber monomolekular, was zu dem Schlusse führt, daß die Verseifung schrittweise erfolgt, und dass nur der erste Schritt für die Geschwindigkeit bestimmend ist. J. Lewkowitsch<sup>2)</sup> konnte nun nachweisen, daß aus dem Tristearin in der That zunächst erst das Distearin, aus diesem weiter das Monostearin gebildet wird.

Meyer Wildermann<sup>3)</sup> hat über Reaktionsgeschwindigkeiten, Gleichgewichte u. s. w. Anschauungen entwickelt, die von den landläufigen zum Theil nicht unwesentlich abweichen.

Wenn sich Molekeln eines Gases unter constantem Drucke unter Bildung zweier Molekeln dissociiren, so treten beim Ueberschusse eines der Dissociationsproducte einfache Beziehungen auf, worauf R. Wegscheider<sup>4)</sup> aufmerksam machte. Es ist nämlich dann — constante Temperatur natürlich vorausgesetzt — bei unendlich großem Ueberschusse der Dissociationsproducte der Dissoziationsgrad gleich dem Quadrat des Dissoziationsgrades ohne diesen Ueberschuss. Der Dissoziationsgrad nähert sich also, wenn die Menge des einen Dissociationsproductes immer mehr wächst, einer Grenze. Auch bei verwickelteren Dissociationsvorgängen kann der Einfluss eines der Dissociationsproducte analog dargestellt werden. Dasselbe gilt für den Grenzwert von Umsetzungen in Lösung bei unendlicher Verdünnung. Die Wurtz'schen Versuche über den Zerfall von Phosphorpentachlorid in Phosphortrichloridatmosphäre sind mit den theoretischen Darlegungen des Verf. in guter Uebereinstimmung.

Es ist gelegentlich gesagt worden, daß man Mischungen von Gasen nicht als Lösungen betrachten dürfe, weil sich keine specifischen Eigenschaften des Lösungsmittels bemerkbar machten. Mit dieser Auffassung in Uebereinstimmung ist, daß sich Jod im leeren Raume zwar weniger löst, als in gaserfüllten Räumen, daß aber verschiedene Gase im Raume merkliche Unterschiede nicht

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 513—518. — <sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 1107—1109. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 341—382. — <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 20, 307—319.

hervorbringen, wie J. Dewar<sup>1)</sup> beobachtet hat. Andere That-  
sachen deuteten aber wieder darauf hin, daß doch auch Gase ein  
Lösungsvermögen haben; denn wie wäre es sonst zu erklären, daß  
bei höherem Drucke Alkoholdampf Bromkalium und Jodkalium,  
Kohlendioxyd aber Schwefel löst? Die Frage bedurfte jedenfalls  
noch der weiteren experimentellen Bearbeitung, die denn inzwischen  
auch schon erfolgt ist. B. Villard<sup>2)</sup> hat nicht nur von Neuem  
constatirt, daß sich viele feste und flüssige Stoffe in stark ge-  
pressten Gasen sehr reichlich lösen, sondern er hat auch sehr be-  
trächtliche Unterschiede im Lösungsvermögen verschiedener Gase  
aufgefunden. Wasserstoff löst Brom viel weniger als Sauerstoff,  
und Stickoxyd wirkt auf Brom schon bei 20 Atm. so, wie Sauer-  
stoff erst bei dem doppelten Drucke.

Die gegenseitigen Löslichkeitscoëfficienten von zwei  
Flüssigkeiten, die sich gegenseitig beschränkt lösen, lassen sich  
nach A. Aignan und E. Dugas<sup>3)</sup> ganz allgemein dadurch er-  
mitteln, daß man wechselnde Mengen der Flüssigkeiten in gra-  
duirten Röhren schüttelt und die Volumina vor und nach dem  
Schütteln abliest. Es ist hierbei zu beachten, daß durch Contra-  
ction und sonstige Nebenerscheinungen Complicationen eintreten  
können, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muß.

R. A. Lehfeldt<sup>4)</sup> hat sich mit dem Verdampfen von Lö-  
sungen flüchtiger Substanzen beschäftigt. Er gelangt zu dem Satze:  
„Wenn eine flüchtige Substanz in einer Flüssigkeit aufgelöst wird,  
so ändert sich der Dampfdruck der Flüssigkeit im Verhältniß des  
Molenbruches des Lösungsmittels in der Flüssigkeit zu dem betreffen-  
den Molenbruch im Dampf.“ Versuche mit Lösungen von Tetra-  
chlorkohlenstoff in Benzol und in Toluol, sowie von Benzol und Toluol  
in Tetrachlorkohlenstoff gaben Resultate, wie sie dieser Satz ver-  
langt. Hingegen traten bei concentrirten Lösungen von Alkohol in  
Benzol und Toluol (und umgekehrt) Abweichungen auf.

J. K. Haywood<sup>5)</sup> hat ebenfalls einige binäre Mischungen  
wechselnder Zusammensetzung bezüglich ihres Verhaltens beim  
Destilliren untersucht, wobei er einige constant siedende Mischungen  
(Benzol - Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff - Methylalkohol)  
auffand.

Die Frage, ob und wie weit „Hydrate“ beim Schmelzen oder  
Lösen bestehen bleiben, ist zwar schon öfter, aber doch noch lange  
nicht genügend bearbeitet. Als zweckmäßiges Object für derartige  
Studien erscheint das Natriumthiosulfat, das leicht in seinem Kry-  
stallwasser vollständig klar schmilzt und die seltene Eigenschaft

---

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 1898/99, p. 241—245. — <sup>2)</sup> Chem. News 78, 297—298. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 643—645. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 498—500. — <sup>5)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 994—1001.

zeigt, daß diese Schmelze nicht nur durch Wasser verdünnt werden kann, sondern daß sie sich auch durch Verdunsten von Wasser noch beträchtlich concentriren läßt, ohne daß Abscheidungen erfolgen. Man kann deshalb die Eigenschaften solcher Schmelzen verschiedenster Zusammensetzung verfolgen durch den Punkt hindurch, welcher der Zusammensetzung des Hydrates entspricht. F. W. Küster und A. Thiel<sup>1)</sup> haben solche Messungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt. Die Leitfähigkeitscurve geht ohne Richtungsänderung durch den Hydratpunkt hindurch, das Hydrat ist also durch das Schmelzen ganz oder doch großen Theils zerfallen; es ist eine echte „Krystallstrukturverbindung“.

Essigsäure und Wasser mischen sich bekanntlich nur oberhalb 16,675° in jedem Verhältniß, bei tieferen Temperaturen können neben Lösungen gewisser Zusammensetzung krystallisirte Essigsäure resp. Eis als Bodenkörper bestehen. L. C. de Coppet<sup>2)</sup> hat diese Verhältnisse näher untersucht und die vollständige Gefriercurve angegeben. Die beiden Curventheile lassen sich nicht nur bis zum kryohydratischen Punkte, — 26,75° mit 60 Proc. Essigsäure, sondern durch Uebersättigung in Bezug auf den einen Bestandtheil auch bis zu Gehalten von 50 resp. 70 Proc. Essigsäure verfolgen. Das Kryohydrat ist auch hier, wie in der Regel, eine Mischung der beiden reinen Bodenkörper.

M. Zentnerszwer<sup>3)</sup> hat die Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden untersucht und die Verhältnisse angetroffen, welche die Theorie vorhersehen ließ. Auch die „partiell racemischen Substanzen“ zeigten nichts Abnormes in ihrem Verhalten.

Die Erscheinung, daß ausfallende Niederschläge Lösungsgenossen mit niederreißen, welche für sich allein gelöst bleiben würden, ist sehr lange bekannt und gelangt täglich zur Beobachtung, ohne daß bisher Versuche gemacht wären, das Wesen der Erscheinung auf Grund eingehender Untersuchungen zu ergründen. Es war z. B. bekannt, daß, entgegen älteren und auch neueren Annahmen, bei der Fällung gemeinsamer Lösungen von Chloriden und Bromiden mit Silbernitrat schon die ersten Theile des Niederschlages Chlor enthielten, noch ehe alles Brom aus der Lösung verschwunden war. Es war aber nicht bekannt, ob es sich hier um ein zufälliges, vorübergehendes Mitniedergerissenwerden des Chlorsilbers handele, oder ob die gemischten Niederschläge im dauernden Gleichgewichte mit der rückständigen Lösung seien, oder ob schließlich gar, wie es von ganz analogen Vorgängen behauptet

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 401—404. — <sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] 16, 275—288. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 715—725.

worden war, Verbindungen bestimmter Zusammensetzung zur Abscheidung gelangten. F. W. Küster<sup>1)</sup> hat deshalb die fractionirte Fällung gemischter Chlorid- und Bromidlösungen durch Silbernitrat eingehend studirt. Es hat sich ergeben, daß bei solchen Fällungen sowohl die Niederschläge wie auch die Lösungen stets gleichzeitig Chlor und Brom enthalten, und zwar handelt es sich hier um wohl definirte Gleichgewichte, welche sich auf verschiedenen Wegen erreichen lassen. Die Verhältnisse Chlor zu Brom im Niederschlage und in der Lösung sind durch eine einfache Beziehung gesetzmäßig mit einander verknüpft. Die Niederschläge repräsentiren sich als isomorphe Mischungen von Chlorsilber und Bromsilber, welche eine lückenlose Mischungsreihe zu bilden vermögen.

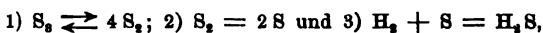
Wenn man Kupfervitriol, Baryumchlorid und analoge Krystallwasser enthaltende Salze entwässert, so stellen sich bekanntlich mit erst constantem, dann sprunghaft zu einer niederen Constantz fallendem Dampfdrucke andere Substanzen her, die Wasser entweder nicht oder in einfachem, molekularem Verhältnisse enthalten. Heulandit (Form des Stilbit, ein Zeolith  $H_4CaAl_2Si_6O_{13} + 3H_2O$ ) jedoch und analoge Körper verlieren das Wasser mit allmählich sinkendem Dampfdrucke, ohne daß ausgezeichnete Producte mit Wassergehalt nach molekularem Verhältnisse auftreten. Analog zeigt das Krystallwasser der ersten Gruppe constante Siedepunkte, das der letzten nicht. F. Rinne<sup>2)</sup> will deshalb die erste Gruppe von Stoffen als „Molekülverbindungen“ aufgefaßt wissen, die zweite als „feste Lösungen“. Hiergegen ist zu erinnern, daß man die zweite Gruppe auch als sich gegenseitig lösende „Molekularverbindungen“ mit verschiedenem Wassergehalt betrachten kann, wodurch die Erscheinungen ja ebenfalls erklärt werden.

K. Stoeckl und L. Vanino<sup>3)</sup> führten eine Reihe von Thatsachen an, aus denen sie schloßen, daß die sogenannten colloidalen Metalle nichts als sehr fein vertheilte, suspendirte Metalle sind. Ihre Gründe für diese Auffassung speciell beim Golde sind kurz folgende: Durch Kochen und Gefrieren scheidet sich das Gold ab. Seine Lösungen polarisiren das Licht elliptisch. Die Farben derselben sind in Uebereinstimmung mit der Annahme, daß ein Theil des Lichtes (Roth und noch mehr Gelb) an den Theilchen reflectirt werden. Das „colloidal gelöste“ Gold wandert zur Anode.

Vor zwei Jahren wurde über sehr befremdliche Resultate berichtet<sup>4)</sup>, welche H. Hélier beim Studium der Vereinigung von Knallgas bei Temperaturen von 180 bis 825° erhalten haben wollte. Es sollte die Reaction bis zu einem von der Temperatur

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 81—98. — <sup>2)</sup> Neues Jahrb. f. Mineral. 1899, I, 1—33. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 98—112. — <sup>4)</sup> Dieses Jahrb. 1897, 46—47.

abhängigen Grenzwerthe verlaufen und doch keine umkehrbare sein. Aehnliche Resultate sollten auch bei Mischungen von Kohlenoxyd und Sauerstoff erhalten sein. Schon bei der damaligen Berichterstattung war die Hoffnung ausgesprochen worden, daß weitere Versuche in dieser Richtung angestellt würden, denn trotz der sehr bestimmten Angaben des Forschers erschien die Angelegenheit sehr dunkel, weil vom theoretischen Standpunkte ganz unverständlich. M. Bodenstein<sup>1)</sup> hat sich das Verdienst erworben, durch eine ganze Reihe sehr gründlicher diesbezüglicher Arbeiten über „Gasreactionen in der chemischen Kinetik“ die Angaben Hélier's gründlich zu widerlegen und so diesen Stein des Anstoßes in der Theorie der begrenzten Reactionen aus dem Wege zu räumen. Die erste Publication behandelt „Reactions-geschwindigkeit und falsche Gleichgewichte“, worin auf das Befremdliche der Angaben Hélier's, Gautier's und Anderer hingewiesen wird. In der zweiten Arbeit, „Einfluß der Temperatur auf Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff“, wurden die Temperaturcoefficienten des Gleichgewichtes und der Bildungsgeschwindigkeit bestimmt und daraus der der Zersetzungsgeschwindigkeit berechnet, wobei das Resultat der Rechnung mit dem Versuche gut übereinstimmte. Beim Studium der in der dritten Mittheilung behandelten „Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen“ zeigte sich nun, daß hier unterhalb 350° keinesfalls ein Fall von „falschem Gleichgewicht“ vorliegt, wie von Pélabon<sup>2)</sup> angegeben worden ist, vielmehr schreitet die Reaction fort, bis eine oder beide Componenten verbraucht sind. Begrenzung durch Zerfall von Schwefelwasserstoff findet in nachweisbarer Menge überhaupt nicht statt. Bei Ueberschuß von Schwefel ist die Reactionsgeschwindigkeit der Concentration des Wasserstoffs proportional. Weitere Thatsachen lassen sich so deuten, daß nach einander die folgenden Reactionen verlaufen:



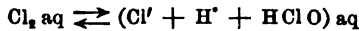
und zwar die erste sehr langsam, die zweite nicht meßbar schnell, die dritte gut meßbar.

Auch beim Selenwasserstoff besteht, wie in der vierten Arbeit über „Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff“ gezeigt wird, das von Pélabon behauptete „falsche Gleichgewicht“ nicht, vielmehr handelt es sich hier um ein ganz richtiges Gleichgewicht, das von beiden Seiten her erreicht werden kann. Die sechste Arbeit behandelt die „Methoden zur Erzielung constanter Temperaturen von 100 bis 700°“, die siebente bringt „Zusammenfassung und Schluß“. Es sind fast alle bislang angegebenen Fälle von

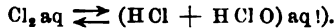
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 29, 147—158, 295—314, 315—333, 429—448; 30, 113—139. — <sup>2)</sup> Dieses Jahrb. 1897, 69.

„falschem Gleichgewicht“ nachgeprüft worden und kein einziger hat diese Nachprüfung bestanden.

A. A. Jakowkin<sup>1)</sup> hat eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Hydrolyse des Chlors ausgeführt. Schon Roscoe hatte beobachtet, daß der Henry'sche Satz für wässrige Chlorlösungen nicht gilt. Jakowkin hat nun den Nachweis zu führen vermocht, daß der Grund hierfür eine theilweise Umsetzung nach dem Schema



ist (nicht aber nach dem Schema



Chlorionen und Wasserstoffionen drängen dementsprechend die Hydrolyse stark zurück, bei größerer Concentration der Chlorionen macht sich schon die Bildung des complexen Anions  $\text{Cl}'$ , ziemlich stark bemerkbar. Wenig ionisirte Chloride ( $\text{HgCl}_2$ ) und schwache Säuren wirkten in der nach der Theorie zu erwartenden Weise. Ebenso hindert unterchlorige Säure gerade so wie Chlor- resp. Wasserstoffionen. Mit der Temperatur nimmt übrigens die Hydrolyse zu.

Bisher wurde allgemein angenommen, daß H. Sainte-Claire Deville der Entdecker der Dissociationsgesetze sei. P. Duhem<sup>2)</sup> hat nun aber gefunden, daß G. Aimé schon 1837, also schon 30 Jahre vor Deville, die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes vom Druck klar erkannt hat. Er fand nämlich damals schon, daß Carbonate von Säuren bis zu einem bestimmten Drucke des Kohlendioxydes zersetzt werden, welches zwar von der Natur des Carbonates und der Säure, nicht aber von den Mengenverhältnissen abhängt.

Ammoniak gilt in der Regel als ziemlich schwache Base, weil in reiner wässriger Lösung nur relativ wenig Hydroxylionen vorhanden sind. Die Base kann aber trotz der wenigen Hydroxylionen doch stark, d. h. weitgehend ionisirt sein, wenn nämlich von der eigentlichen Base  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$  in der Lösung des Ammoniaks nur wenig enthalten ist. Letztere Auffassung hat der Referent gelegentlich schon einmal vor Jahren vertreten, und sie ist jetzt durch eine Arbeit von A. Hantzsch und F. Sebald<sup>3)</sup> als die richtige nachgewiesen worden. Aus der Vertheilung von Ammoniak und Aminen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln und dem Einflusse der Temperatur auf diese kommen die Verfasser zu dem Schlusse, daß Ammoniak in Wasser fast vollständig als unveränderte Molekel, nicht als Hydroxylverbindung enthalten ist. Die Amine haben im Wasser bei niederer Temperatur mehr oder

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 613—657. — <sup>2)</sup> The Journ. of phys. Chem. 3, 364—378. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 258—299.



weniger Hydrate, nicht Hydroxylverbindungen gebildet, z. B.  $N(CH_3)_3 \cdot H_2O$  (nicht  $N(CH_3)_3 \cdot H \cdot OH$ ). — Weiter haben die Autoren von mehreren, wenig ionisirten Salzen und Säuren die Temperaturcoefficienten der Vertheilung ermittelt.

### Elektrochemie.

Nach dem Faraday'schen Gesetze ist bei Leitern zweiter Ordnung das Verhältniß  $m : e$  ein für jede Ionenart gegebenes, und zwar am kleinsten für das Wasserstoffion. Nach älteren Versuchen von J. J. Thomson, Lenard und Kaufmann aber ist bei durch Kathodenstrahlen hervorgerufener Strömung negativer Elektrizität das Verhältniß  $m : e$  noch sehr viel kleiner, als beim Wasserstoff, was dadurch zu Stande kommen kann, daß entweder die Masse  $m$  des Trägers sehr viel kleiner ist, als die der Wasserstoffmasse, oder aber dadurch, daß die Ladung eine sehr viel größere ist, als die gewöhnliche Ionenladung. Neue Versuche haben nun J. J. Thomson<sup>1)</sup> zu dem Schluß geführt, daß bei der Ueberführung negativer Elektrisirung bei niederen Drucken Träger vorhanden sind, deren Masse sehr viel, etwa 700 mal, kleiner ist, als die eines Wasserstoffions, — der kleinsten Masse, die bisher erforscht war. Sollte dieser Satz bestehen bleiben, so müßte man ihm in der That umwälzende Bedeutung zuschreiben.

Die ionisirende Kraft des Lösungsmittels hat man auf verschiedene Ursachen zurückzuführen versucht. Nernst hat die Ansicht ausgesprochen, daß Flüssigkeiten von hoher Dielektricitätsconstante besonders stark ionisirend wirken, während Andere annehmen, Association des Lösungsmittels sei die wesentliche Vorbedingung für das Entstehen einer leitenden Lösung. Letzterer Annahme gegenüber macht H. Euler<sup>2)</sup> darauf aufmerksam, daß Nitrobenzol, Benzonitril und Furfurol nicht associiren, und doch sind die Lösungen von Jodkalium, Jodnatrium, Bromnatrium und Chlorkalium in diesen sehr gute Leiter, während umgekehrt dieselben Körper gelöst in den associirenden Flüssigkeiten Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure sehr schlecht leiten.

In manchen Lösungen steigt merkwürdiger Weise die molekulare Leitfähigkeit nicht mit der Verdünnung, ja manchmal nimmt sie sogar ab. Das kann daher kommen, daß die Dielektricitätsconstante der Lösungen mit dem Salzgehalte wächst, das kann auch erklären, warum das Verdünnungsgesetz für gute Leiter nicht gilt. Ganz in Uebereinstimmung hiermit sind die Ausführungen, die S. Arrhenius<sup>3)</sup> über den Einfluß macht, den der Zusatz

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 1, 20—22. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 619—628. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 10—11.

eines Salzes zur Lösung einer schwachen Säure auf die Stärke dieser Säure ausübt. So wird Essigsäure viel „saurer“ durch Zusatz von Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Kaliumchlorat. Auch hieraus folgt, daß starke Elektrolyte dem Verdünnungsgesetze nicht folgen können.

Für viele theoretische Fragen ist bekanntlich die Kenntniss der Leitfähigkeit von Elektrolyten bis zu sehr großen Verdünnungen von Interesse, diese Kenntniss ist aber schwer zu erwerben, da gerade bei den großen Verdünnungen verschiedene Fehlerquellen ganz besonders schwer ins Gewicht fallen. F. Kohlrausch und M. E. Maltby<sup>1)</sup> haben uns nun diese Kenntniss für die Alkalichloride und Alkalinitrate unter Aufbietung ganz besonderer Sorgfalt und Hilfsmittel übermittelt. Einige der wichtigsten Messungsergebnisse ( $\lambda$  = molekulare Leitfähigkeit) sollen hier wiedergegeben werden.

$v^2)$	K Cl	Na Cl	K N O <sub>3</sub>
10 000	129,05	108,06	125,49
5 000	128,76	107,80	125,18
2 000	128,09	107,18	124,44
1 000	127,33	106,48	123,64
500	126,29	105,55	122,59
200	124,40	103,79	120,47
100	122,42	101,95	118,20
50	120,00	99,66	115,27
20	115,94	95,86	110,09
10	112,00	92,01	104,77
5	107,96	87,73	98,74
2	102,40	80,93	89,23
1	98,28	74,34	80,47

Wenn man diese Zahlen auf die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Leitfähigkeiten von Elektrolyten hin prüft, so findet man, daß sich bei den Lösungen mit einer Verdünnung bis zu einigen Tausend Voluminibus eine spezifische Beweglichkeit der Ionen verhält, jedoch ist diese Beweglichkeit variabel mit der Verdünnung. Bis zu den Lösungen mit  $v = 10$  liegen die Abweichungen innerhalb  $\pm 1$  Proc. Uebrigens liegen keine durchgreifenden Gesetzmäßigkeiten vor, indem die verschiedenen Ionen bei gleicher Verdünnung verschiedene Aenderungen der Wanderungsgeschwindigkeiten erleiden, jedoch ist im Allgemeinen die Aenderung bei dem schneller wandernden Ion größer.

O. Masson<sup>3)</sup> hat unter Benutzung gefärbter Ionen die

<sup>1)</sup> Sitzber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1899, S. 665—671. — <sup>2)</sup>  $v$  bedeutet die Anzahl der Liter, in welchen das Gramm-Molekül gelöst ist. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 501—526.

Wanderungsgeschwindigkeit verschiedener Kationen und Anionen gemessen. Ein Rohr war mit einer gelatinirten, farblosen Salzlösung gefüllt, von der einen Seite wanderte ein gefärbtes Anion, von der anderen Seite ein gefärbtes Kation ein ( $\text{CrO}_4^{--}$  und  $\text{Cu}^{++}$ ). Man erhält dann scharfe Grenzen, wenn die gefärbten Ionen langsamer wandern, als die von ihnen verdrängten farblosen. Dafs keine Mischung an der Grenze stattfindet, konnte direct analytisch bewiesen werden.

Die Messungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, worin  $n$  die Normalität der Lösung,  $v$  die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions,  $u$  die des Kations bedeutet:

	$n$	$\frac{v}{u+v}$
Ammoniumchlorid . . . . .	1	0,490
Kaliumchlorid . . . . .	0,5	0,495
" . . . . .	1	0,490
" . . . . .	3	0,483
Natriumchlorid . . . . .	0,5	0,598
" . . . . .	1	0,595
" . . . . .	2	0,587
Lithiumchlorid . . . . .	0,5	0,687
" . . . . .	1	0,680
Kaliumsulfat . . . . .	0,5	0,467
" . . . . .	1	0,467
Natriumsulfat . . . . .	0,5	0,567
" . . . . .	1	0,567
Lithiumsulfat . . . . .	0,5	0,650
" . . . . .	1	0,663
" . . . . .	2	0,660
Magnesiumsulfat . . . . .	0,5	0,684
" . . . . .	1	0,703
" . . . . .	2	0,693

Die aus den Versuchen berechneten relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen stimmen übrigens mit den von Kohlrausch angegebenen genügend überein. Die Versuche eignen sich auch recht gut als Vorlesungsversuche.

Wenn Ueberführungszahlen mit und ohne Membranen bestimmt werden, so erhält man unter Umständen Abweichungen, die sich auch noch mit der Natur der Membran ändern. W. Bein<sup>1)</sup> hat diese Verhältnisse näher studirt. Scheidewände aus gebranntem Thon oder Pergamentpapier geben etwa dieselben Zahlen, wie die freie Ueberführung, Fischblase, Rinderdarm und Goldschlägerhaut aber behindern die Ueberführung des Kations, sie wirken also mehr oder weniger wie halbdurchlässige Wände.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 439—452.

Von C. M. C. Gordon<sup>1)</sup> ausgeführte Messungen an Concentrationsketten mit Silberelektroden in geschmolzenen Gemischen der Nitate des Silbers, Kaliums und Natriums ergaben, daß Silbernitrat schon bei 236° sehr weitgehend ionisirt ist, nämlich zu 69 Proc. in 50 proc. Lösung und zu 50 Proc. in 100 proc. Schmelze. Dies sind in der That überraschend hohe Werthe, die mit der guten Leitfähigkeit geschmolzener Salze in Uebereinstimmung sind.

P. Th. Müller<sup>2)</sup> hat eine Formel angegeben, welche das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte beherrscht, insofern sie gestattet, aus der Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei der Verdünnung  $\mu$  die Leitfähigkeit  $\mu_\infty$  zu berechnen. Es ist die Differenz dieser beiden Leitfähigkeiten  $\delta = A \cdot \nu^{-0,41504}$ , wenn  $A$  eine von der Temperatur abhängige Constante ist. Aus Messungen von Kohlrausch und Bredig ergibt sich  $A = 52,72$  bei 18° und  $A = 62,152$  bei 25°. Mit diesen Formeln,  $\mu_{18} = \mu_\infty - 52,72 \nu^{-0,41504}$  und  $\mu_{25} = \mu_\infty - 62,152 \nu^{-0,41504}$ , kann man also  $\mu_\infty$  berechnen, jedoch muß  $\mu$  für größere Verdünnungen als 30 gemessen sein.

Einen weiteren Beitrag zur Ergründung des Dissociationsgleichgewichtes starker Elektrolyte hat H. Euler<sup>3)</sup> gebracht. Jahn hat darauf hingewiesen, daß vielleicht die Ionenbeweglichkeit bei größerer Ionenconcentration durch die elektrostatischen Ladungen beeinflusst würden, so daß Abweichungen vom Verdünnungsgesetze auftreten. Der Verf. meint jedoch, daß dieser Einfluß wenigstens bei mäßigen Verdünnungen nicht in Betracht kommen könne, da die auf die Ionen wirkenden Druckkräfte erhebliche seien. Nun kann auch die Natur des Lösungsmittels (Association) durch die Wirkung der Ionen verändert werden, jedoch ist auch diese Annahme unwahrscheinlich auf Grund von Schlüssen, welche der Verf. aus Leitfähigkeitsversuchen an Chlorkalium- und Silbernitratlösungen bei wechselnden Temperaturen zieht. Er neigt deshalb zu der Annahme, daß der Grund für das Versagen des Verdünnungsgesetzes in der Aenderung der Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels durch das Auflösen der Salze zu suchen ist.

Die schwierige und noch sehr wenig geklärte Frage der Ionenspaltung mehrwerthiger Salze ist von P. Calame<sup>4)</sup> bearbeitet worden. Lösungen der Formiate von Strontium, Baryum, Calcium, Magnesium, Zink und Kupfer, der Acetate von Baryum, Strontium, Calcium, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Kupfer und Platin, der Propionate des Baryums und Kupfers u. s. w. wurden in Bezug auf Leitfähigkeit und Gefrierpunkt untersucht. Wenn man die Salze jeder Säure mit den Metallen nach dem Dissociationsgrade anordnet, so erhält man die Metalle immer in derselben

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 302—312. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 128, 505—507. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 603—612. — <sup>4)</sup> Ibid. 27, 401—420.

Reihenfolge: Sr, Ba, Ca, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pt, jedoch ist die Reihenfolge mit der Verdünnung etwas veränderlich. — Es bedarf augenscheinlich noch vieler Arbeit, ehe wir genügend unterrichtet sind über die Art und Mengenverhältnisse der Molekülgruppen, welche in den Lösungen auch der gewöhnlichsten Salze vorkommen.

Nach Messungen von E. H. Archibald<sup>1)</sup> ist bei concentrirten Lösungen von Kaliumsulfat und Natriumsulfat die Ionenspaltung bei 0° grösser als bei 18°, und dasselbe ist bei verdünnter Natriumsulfatlösung der Fall, während es bei verdünnter Kaliumsulfatlösung gerade umgekehrt ist.

Die Bestimmungen der Ionisation aus der Gefrierpunkts-erniedrigung und aus der Leitfähigkeit bei 0° stimmten gut überein. Auch die Gefrierpunktserniedrigungen gemischter Lösungen wichen kaum von den berechneten (nach Mac Gregor) ab.

Trotz vieler diesbezüglicher Arbeiten wissen wir doch immer noch über den Zustand der in Wasser gelösten Salze nur recht ungenügend Bescheid, sobald es sich nicht nur um so „normale“ binäre Elektrolyte handelt, wie z. B. Chlorkalium. Deshalb muß jeder Versuch, hier weiter vorzudringen, als ein Verdienst begrüßt werden. H. Ley<sup>2)</sup> hat sich ein solches erworben durch das Studium der Hydrolyse in Salzlösungen, die durch Inversion, Acetatverseifung und Aenderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu messen versucht wurde. Es ist hierbei nicht immer leicht, aus den Beobachtungen die richtigen Schlüsse zu ziehen, indem die den durch Hydrolyse entstehenden Wasserstoff- und Hydroxylionen eigenthümlichen Wirkungen auch öfters bei Neutralsalzen angetroffen werden. Andererseits bleiben mit Sicherheit zu erwartende Wirkungen aus. So invertiren Kupfersalze viel langsamer, als es nach dem Grade der sauren Reaction zu erwarten wäre, vermuthlich deshalb, weil der Beschleunigung durch die Wasserstoffionen eine Verzögerung durch die Kupferionen entgegenarbeitet. Um wirklich sichere Schlüsse zu erhalten, sollte man deshalb nur ein Salz oder doch nur wenige vornehmen und es gründlich mit allen zu Gebote stehenden Mitteln untersuchen.

Während wir über die Erscheinungen der Hydrolyse, die spaltende Einwirkung des Lösungsmittels auf in Wasser gelöste Salze, auf Grund zahlreicher Untersuchungen recht gut unterrichtet sind, so sind die Beobachtungen analoger Erscheinungen in anderen Lösungsmitteln noch recht spärlich und kaum jemals systematisch studirt. Diese Lücke auszufüllen, sind H. Goldschmidt und R. M. Salcher<sup>3)</sup> bemüht gewesen. Löst man z. B. salzsaures

---

<sup>1)</sup> Transactions of the Nova Scotian Int. of Science, 10, 33—48; nach Chem. Centralbl. 1898, II, 7. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 193—257. — <sup>3)</sup> Ibid. 29, 89—118.

Pyridin in Anilin, so tritt eine der Hydrolyse ganz analoge Reaction ein, indem sich bis zu einem gewissen Gleichgewichte salzsaures Anilin und freies Pyridin bilden. Ersteres kann nun aber durch seine Beschleunigung der Amidoazobildung (nach Goldschmidt<sup>1)</sup>) ermittelt werden, so daß der Stand des Gleichgewichtes bestimmbar ist. Die Autoren bezeichnen den der Hydrolyse analogen Vorgang als „Aminolyse“ und benutzen sie, um relative Affinitäten von Basen in nicht wässerigen Lösungsmitteln und bei Ausschluss (?) von elektrolytischer Dissociation zu bestimmen. Als Vorarbeit war noch die Wirkung von salzsaurem, bromwasserstoffsäurem, salpetersäurem und o-nitrobenzoesäurem Anilin auf die Amidoazobildung zu vergleichen, wobei folgende Geschwindigkeitsconstanten ermittelt wurden: Salzsäure 0,080, Bromwasserstoff 0,140, Salpetersäure 0,116 und o-Nitrobenzoesäure 0,0088. Die große Verschiedenheit zwischen Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, die in wässriger Lösung doch so gleich sind, ist sehr merkwürdig und sehr beachtenswerth. Wenn man nun die aminolytischen Constanten der Salze dieser Säuren untersucht, so findet man, daß diese Constanten von der Säure ziemlich unabhängig sind, daß sie aber von Base zu Base sehr variiren, und zwar laufen sie den Affinitätsconstanten der Basen parallel. Die folgende Zusammenstellung, worin  $k$  die aminolytische Constante,  $K$  die Affinitätsconstante der Base bedeutet, zeigt dies deutlich:

	$k$	$K$	$\frac{k}{K} 10^{-8}$
Chinolin . . . . .	1,66	$0,8 \cdot 10^{-9}$	20
Pyridin . . . . .	2,32	$2,3 \cdot 10^{-9}$	10
Chinaldin . . . . .	5,31	$4 \cdot 10^{-9}$	11
$\alpha$ -Picolin . . . . .	10,7	$4,5 \cdot 10^{-8}$	2,4
s-Collidin . . . . .	$2,87 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	12
Dimethylbenzylamin . .	$1,05 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	10
Diäthylbenzylamin . . .	$2,17 \cdot 10^4$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	6,1
Triäthylamin . . . . .	$4,34 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	6,8

Manche Metalle werden von gemischten Lösungen zweier Salze stark angegriffen, während jedes der Salze für sich allein ohne Wirkung ist, so z. B. Eisen (bei Luftabschluss) von Natriumchlorid und Natriumphosphat unter Bildung eines Niederschlages. A. Krefling<sup>2)</sup> hat solche Beispiele studirt und zu ihrer Erklärung ein etwas dunkles Zusammenwirken osmotischer und chemischer Kräfte herangezogen. Die Sache liegt aber thatsächlich sehr einfach. Immer, wenn eine Metallionenlösung auf ein anderes Metall einwirkt, findet eine Verdrängung der Ionen durch das Metall bis

<sup>1)</sup> Siehe dieses Jahrb. 1896, S. 50 f. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 21, 508—509.

zu einem gewissen Gleichgewichte statt, in obigem Beispiele  $2\text{Na}^+ + \text{Fe} \rightleftharpoons 2\text{Na} + \text{Fe}^+$ . Das Natrium, eine minimale Menge, wird von dem Eisen aufgenommen. Je concentrirter die Natriumionen sind, je mehr Kochsalz gelöst ist, desto mehr Ferroionen gehen demnach in Lösung. Ueberschreitet nun die Concentration der Ferroionen mit der Concentration einer anderen Ionengattung ein Löslichkeitsproduct, so fällt der fragliche Niederschlag aus, das Gleichgewicht ist gestört, neues Eisen geht in Lösung. Die unter Umständen einsetzende Wasserstoffentwicklung erklärt sich ganz analog, ebenso löst sich ja Silber in Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Cyanalkalium unter Wasserstoffentwicklung.

Ueber zum Theil sehr interessante Reactionen in nicht-wässriger Lösung haben A. Naumann<sup>1)</sup> und W. Eidmann<sup>2)</sup> berichtet. Werthvoll ist zunächst eine sehr umfangreiche Aufzählung von Salzen, welche in Aceton und Methylal löslich sind. Kupferchlorid in Aceton gelöst giebt mit Calciumbromid resp. -jodid einen Niederschlag von Kupferbromür resp. -jodür, indem sich Brom resp. Jod abscheidet. Interessant und zu verstehen ist, daß Quecksilberjodid an Stelle des Calciumjodids diese Reaction nicht giebt. — Manche Fällungsreactionen verlaufen in den organischen Lösungsmitteln gerade umgekehrt als in Wasser. So giebt Silbernitrat in Pyridin gelöst mit Baryumjodid einen Niederschlag von Baryumnitrat, während Silberjodid in Lösung bleibt.

Die Anwendungen physikalisch-chemischer Errungenschaften auf analytische Probleme werden immer zahlreicher. Ein ungelöstes, wenn auch oft bearbeitetes Problem der analytischen Chemie, das zudem noch große praktische Bedeutung besitzt, war es, Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen als Baryumsulfat rein auszufällen. Nach Jannasch und Richards fällt aber stets Eisen als Ferrisulfat (in geringerer Menge auch als Ferrosulfat) mit aus, wodurch die Analyse fehlerhaft wird. Eine einfache Ueberlegung sagt nun, daß nach der modernen Lehre von der Entstehung der Niederschläge dieses Mitfallen nicht eintreten kann, wenn das Eisen Bestandtheil eines Nichtelektrolyten resp. eines anderen, complexen Ions wird. Von F. W. Küster und A. Thiel<sup>3)</sup> in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben denn auch in der That, daß Eisen nicht in den Baryumsulfatniederschlag übergeht, wenn es als Hydroxyd zugegen, oder Bestandtheil des complexen Oxalates resp. Tartrates ist. Im ersteren Falle wird das durch Ammoniak ausgefällte Eisenhydroxyd nach Zusatz des Baryumchlorids durch Salzsäure wieder gelöst.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 999—1004. — <sup>2)</sup> Inaug.-Diss., Gießen 1899.  
— <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 97—103.

Nach Messungen von Th. W. Richards und G. N. Lewis<sup>1)</sup> ist in Ketten vom Typus

Zinkamalgam concentrirt		Zinksulfat		Zinkamalgam verdünnt
----------------------------	--	------------	--	-------------------------

die Spannung nur abhängig vom Concentrationsverhältnifs der Amalgame. Ebenso ist es bei den Cadmiumamalgame. Die Lösungen enthalten demnach Cadmium- resp. Zinkmoleküle, die nur aus einzelnen Atomen bestehen. Da die Spannung weiter der absoluten Temperatur proportional ist, so haben die Amalgame keine Verdünnungswärmen. Das Potential von reinem Cadmium gegen 10 proc. Amalgam ist bei  $0^{\circ} = 0,06836$  und bei  $24,45^{\circ} = 0,07350$  Volt, woraus sich die Lösungswärme des Cadmiums zu 505 cal. berechnet. Zink giebt gegen 1 proc. Amalgam bei  $0^{\circ} 0,00565$  Volt, bei  $30^{\circ} 0,01165$  Volt, woraus die Lösungswärme von — 2255 cal. folgt.

A. Schoeller<sup>2)</sup> hat durch Elektrolyse Amalgame von Metallen der Alkalien und alkalischen Erden hergestellt und dann deren Spannung gegen Lösungen der betreffenden Basen gemessen. Aus den Beobachtungen ist zu folgern, daß Baryum und Natrium im Quecksilber in Gestalt einzelner Atome gelöst sind, ein Resultat, das ja mit auf anderem Wege und früher erhaltenen in Uebereinstimmung ist. Das Baryumamalgam erweist sich übrigens schon bei einem Baryumgehalte von 0,23 Proc. als gesättigt — wobei allerdings unentschieden bleiben mußte, wofür es gesättigt ist, ob für reines Baryum oder aber für eine krystallisirte Verbindung von Baryum mit Quecksilber.

Im vorigen Jahre<sup>3)</sup> wurde über Versuche Palmaer's berichtet, die Nernst'sche Theorie der Tropfelektroden<sup>4)</sup> experimentell zu bestätigen. Damals wurde die herbeigeführte Ionenconcentrationsänderung durch Potentialmessungen nachgewiesen, jetzt ist es Palmaer<sup>5)</sup> gelungen, den Nachweis auch auf rein analytisch-chemischem Wege zu führen, und zwar durch Ausfällung des Quecksilbers als Sulfid. Die Quecksilberconcentrationen an den beiden Elektroden verhielten sich schließlicly wie etwa 1:5. Der Einwand, daß das Quecksilbersalz mechanisch, etwa durch Adsorption, transportirt werde, ist natürlich auch durch diesen Versuch nicht widerlegt.

Wenn man Quecksilber einerseits mit verdünnter, ganz luftfreier Schwefelsäure, andererseits mit einer Lösung von Merkursulfat in verdünnter Schwefelsäure in Berührung hat, so müßten die beiden Metallmassen theoretisch einen Potentialunterschied von

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 1—12. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 259—261. — <sup>3)</sup> Dieses Jahrb. 1898, 8. 37 f. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 265. — <sup>5)</sup> Ibid. 28, 257—279.



0,70 Volt geben, thatsächlich aber zeigen sie nach Messungen von W. Nernst und E. Bose<sup>1)</sup> nur 0,081 Volt. Es erklärt sich dies aus dem Sauerstoffgehalte der Lösungen, der viel mehr Quecksilber in Lösung bringt, als es dem Gleichgewichte mit dem Wasserstoff entspricht. Entfernt man aber das gelöste Quecksilber durch eine unabhängige Elektrolyse und erneut die Quecksilberoberfläche durch continuirliches Tropfen, so steigt die Spannung, wenn auch nicht bis zum theoretischen Betrage, so doch bis etwa 0,44 Volt. An Silberelektroden wurden analoge Erscheinungen beobachtet.

Ueber Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze wußten wir bisher sehr wenig. Eine Arbeit von L. Kahlenberg<sup>2)</sup> bringt einen Beitrag zu dem Capitel. Die Resultate der Untersuchung sind oft recht merkwürdig und schwer verständlich. Silber ist  $\frac{1}{10}$  normalen Lösungen seines Nitrates gegenüber immer positiv, und zwar am stärksten in Aceton (1,168 Volt), am wenigsten in Propylamin (0,361 Volt). Lösungen von Magnesiumnitrat in Pyridin und Anilin gegenüber ist Magnesium positiver, als wässerigen Lösungen gegenüber. Ganz ebenso verhält sich Zink gegen Zinkchlorid in Pyridin, Anilin, Wasser u. s. w. Das Oxydationspotential des Eisenchlorids ändert sich stark mit der Natur des Lösungsmittels. — Das Faraday'sche Gesetz behält auch für diese nicht wässerigen Lösungen seine Gültigkeit, es gelang aber nicht, auf irgend einem Wege Aufschluß über die Ionenconcentrationen in diesen Lösungen zu erhalten, so daß auch nichts über die Lösungsdrucke der Metalle zu ermitteln war.

Das viel umstrittene Kohlenoxydelement ist von V. Hoepfer<sup>3)</sup> aufs Neue studirt worden. Er kam zu dem nämlichen Schlusse wie Andere schon, daß dem Kohlenoxyd in diesem Element eine stromliefernde Wirkung nicht zukommt.

Einen sehr „lichtreichen“ Vortrag „Ueber die elektrolitische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen“ hielt W. Nernst<sup>4)</sup> anläßlich der sechsten Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Göttingen. Wenn man feuerfeste, reine Oxyde sehr hoch erhitzt, so steigt ihre Leitfähigkeit langsam, ohne jemals sehr beträchtlich zu werden. Wenn man aber Oxydgemische anwendet, so kann die Leitfähigkeit auf den mehrfachen Betrag derjenigen bestleitender Schwefelsäure anwachsen. Merkwürdiger Weise finden aber trotz des starken Stromdurchganges keine nennenswerthen Erscheinungen von Elektrolyse statt, so daß diese hoch erhitzten Oxyde sich wie

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 233—235. — <sup>2)</sup> The Journ. of phys. Chem. 3, 379—403. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 419—451. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 41—43.

Leiter erster Ordnung verhalten. Der Vortragende nimmt aber doch elektrolytische Leitung an, indem das Ausbleiben der Elektrolyse durch die Annahme eines bei der hohen Temperatur sehr hoch entwickelten Reststromes erklärt wird. Diese weifsglühenden Elektrolyte sind dadurch von größter technischer Bedeutung, daß sie bei diesen hohen Temperaturen das unvergleichlich schöne „Nernstlicht“ ausstrahlen.

Anläßlich des Studiums von Zersetzungsspannungen geschmolzener und fester Elektrolyte hat Ch. C. Garrard<sup>1)</sup> bei ternären Elektrolyten, wie Jodiden, Bromiden und Chloriden des Bleies und Cadmiums, zwei Zersetzungspunkte gefunden, von denen der obere der Entladung der einwerthigen Kationen  $MR'$ , der untere der Entladung der zweiwerthigen Kationen  $M''$  zugeschrieben wird. Bei den binären Elektrolyten wurde immer nur ein Zersetzungspunkt beobachtet. Auch festes Jodsilber liefs noch bei 465° einen solchen von 0,500 Volt deutlich erkennen. Merkwürdig ist, daß sich geschmolzenes Kupferchlorür zwischen Kohleelektroden nicht polarisiren liefs, die Stromstärke entsprach vielmehr ganz dem Ohm'schen Gesetze (was durch Kupferabscheidung an den Elektroden seine Erklärung finden würde).

V. Czepinski<sup>2)</sup> hat die Polarisation gemessen, welche bei der Elektrolyse einiger geschmolzener Schwermetallhalogenverbindungen auftritt. Die folgenden Ketten wurden zwischen 400 und 800° untersucht:  $Zn | ZnCl_2 | Cl_2$ ;  $Zn | ZnBr_2 | Br_2$ ;  $Pb | PbCl_2 | Cl_2$ ;  $Pb | PbBr_2 | Br_2$ ;  $Pb | PbJ_2 | J_2$ ;  $Ag | AgCl | Cl_2$ ;  $Ag | AgBr | Br_2$ ;  $Ag | AgJ | J_2$ ;  $Zn | ZnCl_2 | PbCl_2 | Pb$ ;  $Zn | ZnBr_2 | PbBr_2 | Pb$ . Als Hauptergebnis lieferte die Arbeit eine Bestätigung der Helmholtz'schen Formel.

Wenn man eine Metallelektrode einer Wasserstoffelektrode gegenüberstellt, so muß man ersterer eine kathodische „Ueberspannung“ ertheilen, damit an ihr Wasserstoffentwicklung in Gang kommt. Diese Ueberspannung ist nach Versuchen von Caspari<sup>3)</sup> veränderlich mit dem Metall und der Beschaffenheit desselben. Sie beträgt für platinirtes Platin 0,005 Volt, für Gold 0,02, für blankes Platin 0,09, für Silber 0,15, für Kupfer 0,23, für Palladium 0,48, für Zinn 0,53, für Blei 0,64, für Zink 0,70 und für Quecksilber 0,78 Volt. Hieraus erklärt sich also, warum sich ein Metall leichter unter Wasserstoffentwicklung löst, wenn es mit einem Metall mit kleinerer „Ueberspannung“ berührt wird. Ohne solche Berührung aber kann Lösung mit Wasserstoffentwicklung nur eintreten, wenn die elektromotorische Kraft größer ist, als die Ueberspannung.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 214—216. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 208—282. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 37—41 (unter A. Coehn).

Bei der Elektrolyse der verdünnten Säuren und der Alkalisulfate beobachtet man Polarisationen, die mit der Stromstärke wachsen, und zwar wird nach einer Untersuchung von H. Jahn<sup>1)</sup> die Polarisation  $p$  ausgedrückt durch die Formel  $p = \varphi + \gamma \log J$ , worin  $J$  die Stromstärke bedeutet,  $\varphi$  und  $\gamma$  aber Constanten sind<sup>2)</sup>. In Uebereinstimmung mit diesem Befunde sind die Wärmevorgänge in den elektrolytischen Zellen. Für  $\frac{1}{8}$  norm. Lösungen von Lithiumsulfat, Natriumsulfat und Ammoniumsulfat treten bei 0° und bei Stromstärken von 0,012 bis 0,014 Amp. Polarisationen von 2,61, 2,51 und 3,35 Volt auf. Die Constanten obiger Polarisationsformel ändern sich mit der Temperatur, wie das aus den Polarisationen in Natriumsulfat bei 0° und bei 40° hervorgeht:  $p_0 = 3,3108 + 0,41683 \log J$  Volt und  $p_{40} = 2,9827 + 0,29572 \log J$  Volt.

Sehr interessante Zerstäubungserscheinungen von Metallkathoden haben G. Bredig und F. Haber<sup>3)</sup> beobachtet, als sie zunächst verdünnte Säuren zwischen Bleielektroden mit großer Stromdichte elektrolysirten. Das Blei wurde von der Kathode in Gestalt eines äußerst fein vertheilten Pulvers fortgeführt, das durch Sauerstoff und Kohlendioxyd sehr leicht in Bleiweiß überging. Noch besser gelingt die Verstäubung in alkalischer Lösung, immer aber wird sie durch Chromsäure oder durch Chromsalze verhindert. Auch Kathoden von Quecksilber, Zinn, Roseschem Metall, Wismuth, Thallium, Arsen und Antimon verstäuben in alkalischer Lösung, nicht aber solche von Cadmium, Zink, Kupfer, Silber, Aluminium, Platin und Palladium. Der Grund der Verstäubung ist wohl vorübergehende Legierung des Kathodenmaterials mit Wasserstoff resp. Kalium.

F. Dolezalek<sup>4)</sup> hat weitere<sup>5)</sup> Beiträge zur Theorie des Accumulators geliefert. Die Formel  $E_c = 1,895 + 1,120 \log c + 0,001c$  für den Zusammenhang der Spannung mit der Concentration  $c$  ist mit der Erfahrung in bester Uebereinstimmung. Hiernach ist für 0°  $E_1 = 1,896$  und  $E_{0,00046} = 1,472$  Volt. Da der Accumulator mit reiner Bleisulfatlösung gefüllt 1,25 Volt Spannung hat, so ist in dieser  $c_1$  die Concentration der durch Hydrolyse entstandenen Schwefelsäure, gleich  $2,0 \cdot 10^{-5}$ . Die Gesamtlöslichkeit des Bleisulfates ist etwa 7 mal so groß, so daß das Bleisulfat in wässriger Lösung zu 15 Proc. hydrolysirt wäre. Ist der Accumulator mit Natronlauge, gesättigt mit Bleihydroxyd, gefüllt, so hat er 0,8 Volt, woraus sich die Ionenspaltung des Wassers zu  $0,33 \cdot 10^{-7}$  berechnet, also in genügender Uebereinstimmung mit auf anderen Wegen erhaltenen Resultaten. Auch die Einzelpoten-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 77—88. — <sup>2)</sup> Vergl. auch dieses Jahrb. 1898, S. 36. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2741—2752. — <sup>4)</sup> Zeitschrift für Elektrochem. 5, 533—539. — <sup>5)</sup> Siehe dieses Jahrb. 1898, S. 45 f.

tiale der Elektroden wurden gemessen und übereinstimmend mit den Forderungen der Theorie gefunden.

### Photochemie.

Ueber die räthselhafte Erscheinung der Becquerelstrahlen sind von H. Elster und H. Geitel<sup>1)</sup> neue Mittheilungen gemacht worden. An Uran- und Thorverbindungen wurde beobachtet, daß sie dauernd Strahlen aussenden, welche photographisch wirken und die Luft leitend machen, auch im Vacuum und 300 m unter der Erdoberfläche. Es ist noch ganz räthselhaft, woher die erforderliche Energie geliefert wird, zumal sich die Angabe des Ehepaares Curie bestätigt hat, daß sich die wirksame Masse des Uranpecherzes auf chemischem Wege — durch fractionirtes Fällern — concentriren läßt, so daß die Wirkungen außerordentlich verstärkt in Erscheinung treten.

A. Debriene<sup>2)</sup> hat bei seinen Versuchen über radioactive Substanzen gleich in großem Maßstabe gearbeitet, indem er von mehreren Hundert Kilogrammen Pechblende ausging. Diese wurde durch zweckmäßig gewählte Fällungsmittel in ihre Bestandtheile zerlegt, wobei beim Titan ein ungeheuer stark strahlender Körper verblieb, dessen „Radioactivität“ durch fractionirte Fällung etwa 100000 mal so groß wurde, als die des Radiums und Poloniums. Von diesen Substanzen unterscheidet sich der neue Körper chemisch durchaus, seine Strahlen wirken aber sonst gerade so, wie die jener, auf die photographische Platte, auf elektrisch geladene Körper u. s. w. — Auch F. Giesel<sup>3)</sup> gelang es, aus Producten der Uransalzfabrikation äußerst active Substanzen durch fractionirte Fällung und Krystallisation zu erhalten, jedoch blieb auch deren eigentliches Wesen räthselhaft. Die eine, sehr active Substanz verhält sich z. B. chemisch absolut wie Baryum.

Nach Versuchen von E. Englisch<sup>4)</sup> ist die Wirkung einer gegebenen Lichtmenge auf eine photographische Platte größer, wenn das Licht in ununterbrochener Dauer einwirkt, als wenn es intermittirend zur Wirkung gelangt. Auch vorbelichtete Platten zeigen diese Erscheinung.

Die Entwicklung des Bildes erklärt K. Schaum<sup>5)</sup> sachgemäß so, daß der Entwickler aus den Silbersalzen Silber abscheidet, das für sich zunächst übersättigt gelöst bleibt, sich aber da abscheidet, wo es die durch Belichtung erzeugten Silberkeime antrifft, so daß das Bild also durch die Vergrößerung dieser zum Vorschein kommt. Diese auch von Abegg<sup>6)</sup> und Anderen vertretene

<sup>1)</sup> Wiedem. Ann. 66, 735—740. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 593—595. —

<sup>3)</sup> Physikal. Zeitschr. 1, 16. — <sup>4)</sup> Arch. f. w. Photogr. 1, 117—131. — <sup>5)</sup> Ibid. 1, 139—141. — <sup>6)</sup> Ibid. 1, 15.

Theorie — der Referent trägt sie schon seit wenigstens sechs Jahren im Colleg vor — wurde von J. M. Eder<sup>1)</sup> bekämpft.

Auch G. Mercator<sup>2)</sup> hat sich mit der Theorie des latenten Bildes beschäftigt. Eine Reihe von Thatsachen scheint ihm mit der Silberkeimtheorie unvereinbar, so daß er die Subhaloidtheorie dieser vorzieht. Die Einwirkung des Lichtes auf eine Bromsilberschicht verschwindet durch Baden der Platte in Bromkaliumlösung, während ein entwickeltes und fixirtes Negativ durch diese Lösung nicht (d. h. nicht merklich!) verändert wird. Ebenso verschwindet der Lichteindruck nicht nur durch Salpetersäure, sondern auch durch andere Säuren, in denen sich Silber nicht (d. h. in compactem Zustande nicht merklich!) löst. Auf solche und ähnliche Thatsachen stützt der Verf. seine Ansicht, jedoch sind diese Thatsachen, wie die eingeklammerten Zusätze des Referenten andeuten, nicht eben beweiskräftig. Das Silber in der Gestalt der unendlich kleinen Silberkeime verhält sich doch eben ganz anders als in der relativ compacten Kornform des entwickelten und fixirten Bildes.

#### Chemische Verwandtschaft.

Die so geheimnißvolle Wirkung der Katalysatoren ist wieder mehrfach untersucht worden. So hat J. Wagner<sup>3)</sup> sich eingehend mit dem Einfluß von katalytischen Substanzen auf die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure beschäftigt. Katalysatoren ändern ganz allgemein die Reactionsgeschwindigkeit, ihr Einfluß muß sich also auf die Intensitätsgröße, das Potential, oder auf die Capacitätsgröße, die active Menge, oder aber auf beide beziehen. Eine Beeinflussung des Potentials hält der Verf. nicht für wahrscheinlich. Wenn also z. B. Schwefeldioxyd durch Luft bei Gegenwart von Ferrosalzen schneller oxydirt wird, so müßte durch letztere seine active Menge vermehrt werden, was der Verf. auf Bildung complexer Salze zurückführen möchte. Die Reaction zwischen Salzsäure und Kaliumpermanganat wurde durch die Chloride von Platin, Chrom, Cadmium und Gold beschleunigt, nicht aber durch die Chloride von Kupfer, Quecksilber, Mangan, Zink, Kobalt und Nickel.

---

<sup>1)</sup> Photogr. Corr. 1899, S. 1. — <sup>2)</sup> Arch. f. w. Photogr. 1, 199—205. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 33—78.

# Anorganische Chemie.

Von

**W. Muthmann.**

---

Im Spätsommer des vergangenen Jahres durcheilte die Welt die Trauerkunde von dem Tode Robert Wilhelm Bunsen's († 16. August), dessen Name mit der Entwicklung der anorganischen Chemie im verflossenen Säculum so innig verknüpft ist, dessen langes, arbeitsreiches Leben ausschliesslich der Förderung unserer Wissenschaft gewidmet war. Ein halbes Jahrhundert lang hat er durch seine tief durchdachten, von unermüdlichem Fleiss und einem eminenten experimentellen Können zeugenden Arbeiten unsere Kenntnisse bereichert; in dem langen Zeitraume von 1830 bis 1880 ist kaum ein Jahr vergangen, das nicht eine wichtige Publication von ihm gebracht hätte. So lange die Wissenschaft besteht, wird er als Mitentdecker der Spectralanalyse, als Begründer der wissenschaftlichen Gasanalyse unvergessen bleiben; kaum ein Element wäre zu nennen, mit dessen Chemie er sich nicht durch eigene Arbeiten völlig vertraut gemacht, dessen Verbindungen er nicht erforscht hätte. Seine Publicationen einzeln aufzuzählen oder auch nur auf seine wichtigsten Entdeckungen näher einzugehen, ist hier nicht der Platz, fast alle Zeitschriften haben Nekrologe gebracht, die eine ausführliche Darstellung von Bunsen's Leben und Schaffen enthalten. Insbesondere möge hier auf die akademische Gedächtnisrede von Th. Curtius, sowie auf den von Rich. Meyer veröffentlichten Nachruf<sup>1)</sup> des grossen Forschers hingewiesen werden.

Ferner hatte die anorganische Chemie den Tod von L. F. Nilson († 14. Mai) und W. Hampe († 10. Januar) zu beklagen. Ersterer wurde von Svanberg in die chemische Wissenschaft eingeführt und gehörte daher mittelbar noch zur Berzelius'schen Schule.

---

<sup>1)</sup> Naturw. Rdsch. 15, 13, 25, 37.

Er erwarb sich die größten Verdienste um die Kenntniss der seltenen Erden, ermittelte mit dem von ihm construirten Apparate, gemeinsam mit Pettersson, die Dampfdichten des Beryllium-, Germanium-, Titan-, Aluminium-, Indium-, Gallium-, Chromchlorids und des Eisenchlorürs. Seit 1883 war er Leiter der Landwirthschaftlichen Versuchsanstalt in Stockholm und nahm als solcher bedeutenden und activen Antheil an der Entwicklung des Zuckerrübenbaues in Schweden.

W. Hampe hat sich, als langjähriger Lehrer an der Bergakademie in Clausthal, hauptsächlich mit Arbeiten über Metalle beschäftigt und besonders zahlreiche, wegen ihrer Exactheit geschätzte, analytisch-chemische Untersuchungen ausgeführt. Am bekanntesten ist wohl seine Arbeit über Bor (Liebig's Ann. 183, 1875/76).

Auch der Tod des ausgezeichneten Analytikers Carl Friedr. Rammelsberg fällt in das Berichtsjahr († 28. Decbr.). Seiner unermüdlichen Thätigkeit auf dem Gebiete der Mineralchemie verdanken wir die Kenntniss der Zusammensetzung einer ganzen Reihe von Mineralien, insbesondere von wichtigen Silicaten; auch die krystallographische und physikalische Chemie hat er durch eine Reihe werthvoller Untersuchungen bereichert. Eine Anzahl von ihm verfasster Compendien aus den genannten Gebieten wird noch heute viel benutzt.

Auf denselben Gebieten hat sich der am 21. April verstorbene französische Forscher Ch. Friedel einen Namen gemacht.

#### Literatur.

Von grösseren literarischen Publicationen des letzten Jahres ist zunächst die Neubearbeitung von J. Remsen's anorganischer Chemie von K. Seubert zu erwähnen. Die Chemie der seltenen Erden behandelt ein für den Anorganiker sehr willkommenes Werkchen von Truchot, Les terres rares. H. Erdmann's Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate kann für den Gebrauch in Unterrichtslaboratorien aufs Wärmste empfohlen werden.

Von neu erschienenen Anleitungen zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse seien hier erwähnt ein kurzes Lehrbuch von Treadwell, sowie eine namentlich für Pharmaceuten und Mediciner berechnete Anleitung von W. Autenrieth. H. Biltz hat eine quantitative Analyse anorganischer Substanzen geschrieben; eine historische Uebersicht über die Entwicklung der analytischen Chemie in den letzten dreissig Jahren giebt W. Fresenius.

Kurz vor Schluss des Berichtsjahres erschien die dritte Auflage von W. Hempel's Gasanalytischen Methoden, worin vor Allem die eigenartigen, von dem Verf. selbst hauptsächlich für technische Zwecke ausgearbeiteten Methoden eingehend geschildert sind.

O. Dammer's Handbuch der technischen Chemie ist nunmehr vollständig erschienen.

### Argon.

W. Ramsay und M. W. Travers<sup>1)</sup> fanden für ganz reines Argon eine Dichte von 19,957 (Sauerstoff = 16). Der Brechungscoefficient wurde nach der Rayleigh'schen Methode zu 0,9665 bestimmt. Die früher erhaltenen niedrigeren Werthe wurden durch Verunreinigungen von Neon und Helium bedingt. Außerdem enthielt das Argon immer noch Metargon, Krypton und Xenon beigemengt. Diese Gase entfernten Verff. durch fractionirte Destillation des durch Abkühlung mittelst flüssiger Luft verflüssigten Gases. Das so erhaltene reine Argon zeigt auch in der Nähe seines Siedepunktes kein Anzeichen von Polymerisation, also die normale Dichte.

Berthelot<sup>2)</sup> hat eine von Ramsay erhaltene Probe Argon auf eine Reihe organischer Verbindungen einwirken lassen und erhielt dabei Verbindungen des Elementes mit Benzol und seinen Derivaten; auch andere cyklische Verbindungen, Thiophen, Furfur u. a. scheinen das Gas zu absorbiren.

### Wasserstoff.

Ueber die Spectra des Wasserstoffs liegen Arbeiten vor von Hutton<sup>3)</sup>, Richards und Wilsing. Ersterer kommt auf Grund von mit sehr reinem Wasserstoff ausgeführten Beobachtungen zu dem Schluss, daß das zusammengesetzte Linienspectrum diesem Elemente eigenthümlich ist und nicht von einer Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe herrührt und daß die abweichenden Ergebnisse von Cornu's Untersuchungen durch das Vorhandensein von Spuren von Sauerstoff zu erklären sind. Th. W. Richards<sup>4)</sup> spricht sich auf Grund eigener Beobachtungen für die von Hutton ausgesprochene Ansicht betreffs des zweiten Spectrums des Wasserstoffs aus, glaubt aber, daß die von Cornu beobachteten rothen Linien nicht durch Sauerstoff, sondern durch Gegenwart von Wasser verursacht sind. J. Wilsing<sup>5)</sup> theilt mit, daß der Druck einen Einfluss auf die Wellenlänge der Linien des Wasserstoffspectrums ausübe, so zwar, daß eine deutliche Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums stattfindet.

Nach Schlagdenhauffen und Pagel<sup>6)</sup> enthält der Wasserstoff häufig Selenwasserstoff, wodurch die Blaufärbung der Wasserstoffflamme zu erklären ist, die zuweilen bei dem bekannten Vorlesungsversuche „chemische Harmonika“ sich zeigt.

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. London 64, 183—192. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. 7, 5 und Compt. rend. 120, 581, 1316; C. 95, I, 832 und II, 209. — <sup>3)</sup> Philos. Mag. 46, 338—343. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 172—174. — <sup>5)</sup> Ber. Preuss. Akad. 38, 750—752. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 178, 1070—1072.



E. H. Keiser<sup>1)</sup> hat eine quantitative Synthese des Wassers durch Oxydation von Palladiumwasserstoff und Auffangen des gebildeten Wassers durch Phosphorpentoxyd ausgeführt. Ergebnis:  $H : O = 1 : 15,880$ .

J. Dewar<sup>2)</sup> hat seine Untersuchungen über den flüssigen Wasserstoff fortgesetzt. Der Siedepunkt wurde wiederholt bestimmt und mit einem Widerstandsthermometer aus reinem Platin zu  $35^{\circ}$  ( $-238$ ), mit einem solchen aus Rhodiumplatin zu  $27^{\circ}$  ( $-246$ ) gefunden. Kühlt man in siedendem Wasserstoff ein mit Sauerstoff gefülltes Rohr ab, so erstarrt dieser und man erhält, da seine Tension bei der niedrigen Temperatur nur sehr klein ist, ein außerordentlich hohes Vacuum, wie sich ein solches mit der Quecksilberluftpumpe nur schwer erzielen läßt.

W. Vaubel<sup>3)</sup>, der in einer im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit die Molekulargröße des flüssigen Wasserstoffs zu 3,8 berechnete, corrigirt diese Zahl in einer neueren Arbeit zu 4,8, während Dewar 5,2 berechnet.

### Familie I, Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs.

Auf dem Gebiete der Alkalimetalle sind mehr Arbeiten erschienen als im Vorjahre.

Natrium. De Forcrand<sup>4)</sup> bestimmte mittelst eines Gemenges von  $Na_2O$  und  $Na_2O_2$  von bekannter Zusammensetzung die Lösungswärme des Natriumoxyds. Es ergab sich eine Wärmeentwicklung von  $+141,72$  bzw.  $140,13$  Cal. Hieraus berechnete sich die Bildungswärme des  $Na_2O$  im Mittel zu  $90,985$  Cal. In einer weiteren Arbeit über die Oxyde des Natriums und die chemischen Eigenschaften des Wassers verglichen mit denen des Schwefelwasserstoffs versucht Verf. nachzuweisen, daß dem Wasser, im Gegensatz zum Schwefelwasserstoff, eine unsymmetrische Constitution zukomme; man müsse also schreiben:  $H-OH$  und  $H-S-H$ .

C. L. Dyer<sup>5)</sup> fand, daß die Zersetzung des primären Natriumcarbonats erst bei  $70$  bis  $80^{\circ}$  erfolge, während Cowie  $50$  bis  $60^{\circ}$  angiebt.

Nach T. C. Whitlock und C. E. Barfield<sup>6)</sup> entweicht das Krystallwasser des Natriumphosphats unter  $200^{\circ}$  vollkommen. Das Constitutionswasser beginnt bei  $230^{\circ}$  zu entweichen und geht bei  $300^{\circ}$  in einer Stunde vollkommen fort.

R. Meldrum<sup>7)</sup> theilt mit, daß der nach Salzsäure riechende

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 20, 733—739. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 451—454; Proc. Roy. Soc. London 64, 227—231; Proc. Chem. Soc. 15, 70—71; Proc. Roy. Soc. London 64, 231—238. — <sup>3)</sup> Journ. Pr. Chem. 59, 246—247. —

<sup>4)</sup> Compt. rend. 128, 1449—1452, 1519—1522. — <sup>5)</sup> Pharm. Journ. 9, 96. — <sup>6)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 214—216. — <sup>7)</sup> Chem. News 78, 225—226.

Dampf, welchen Chlornatrium bei Weißgluth aussendet, blaues Lackmuspapier nicht röthet und als dem Chlornatrium eigenthümlich angesehen werden müsse.

Von E. Divers liegen verschiedene Untersuchungen vor über die Alkalinitrite. Er erhält dieselben durch Einleiten nitroser Dämpfe mit einem kleinen Ueberschuß an Stickoxyd in concentrirte Lösungen von reinem Aetzalkali oder Alkalicarbonat bei Ausschluss von Luft. Es bildet sich hierbei, entgegen der üblichen Annahme, kein Nitrat. Die Salze sind schwach gelb gefärbt. Das Natriumsalz kann man durch Umkrystallisiren reinigen, das Kaliumsalz nicht.

Nach J. J. Boguski<sup>1)</sup> rührt die gelbe Farbe des Natriumnitrits von Verunreinigungen her. Bei der Reduction von Alkalinitrit durch ein Alkalimetall kann man nach Divers den Proceß so leiten, daß die Menge der einzelnen Zersetzungsproducte innerhalb weiter Grenzen variirt. Von größtem Einfluß ist die Concentration der Lösung und die Reductionstemperatur. Eine weitere Divers'sche<sup>2)</sup> Arbeit bringt Aufschlüsse über die Darstellung von Hyponitriten aus Nitriten durch Natrium- oder Kaliumamalgam und ihre Eigenschaften.

Kalium. F. Becke<sup>3)</sup> beschreibt merkwürdige Chlorkaliumkrystalle, die er aus einer unreinen Lösung durch Verdunsten erhalten hatte.

Von F. L. Kortright<sup>4)</sup> liegt eine Arbeit vor über die hyroskopischen Eigenschaften von Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat.

W. G. Bloxam<sup>5)</sup> zeigt, daß reine Alkalipolysulfide nur durch Auflösen von Schwefel in Sulfhydratlösungen, nicht aber in Sulfidlösungen erhalten werden können, da die letzteren außerdem Thiosulfat geben. In allen Fällen entweicht Schwefelwasserstoff. Die verschiedenen Hydrate von  $K_2S$  und  $Na_2S$  hat derselbe eingehend untersucht.

Rubidium. A. R. Foster und E. F. Smith<sup>6)</sup> stellten Rubidumpersulfat dar durch Elektrolyse einer Mischung von 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. gesättigter Rubidiumsulfatlösung in einer Nernst'schen Zelle. Auf dieselbe Weise erhalten Verfasser die Persulfate von Cäsium und Thallium.

Cäsium. Zur Darstellung des Cäsiums werden verschiedene Methoden beschrieben; H. Erdmann und A. E. Menke<sup>7)</sup> führen Cäsiumalaun mit Baryt in das Hydroxyd über. Die erhaltene Lauge dampfen sie im Silbertiegel zur Trockne, glühen den Rückstand

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 543—551. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. 199, p. 222—226. — <sup>3)</sup> Sitzber. d. d. naturw.-med. Ver. f. Böhmen „Lotos“ 1898, Nr. 3. — <sup>4)</sup> The Journ. of Physic. Chem. 3, 328—333. — <sup>5)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 146—147. — <sup>6)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 934—936. — <sup>7)</sup> Ibid. 21, 259—262.

und mischen mit Magnesiumpulver. Das Gemisch wird in einer schmiedeeisernen Röhre bis zur Rothgluth erhitzt und ein langsamer Strom von H durchgeleitet. Das Cäsiummetall scheidet sich in Tropfen ab und wird in flüssigem Paraffin aufgefangen.

In einer späteren Arbeit bestimmte A. E. Menke<sup>1)</sup> die Dichte des Cäsiums zu 2,40003 und demnach das Atomvolumen zu 55,3. Diese Werthe weichen stark ab von denen von Setteler ( $D=1,88$ , At.-V. = 70,6).

E. Gräfe und M. Eckhardt<sup>2)</sup> stellen Cäsium nach dem Winkler'schen Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen aus dem Carbonate mit Mg im Eisenrohre bei heller Rothgluth dar. Das so erhaltene metallische Cäsium war silberweiß mit einem Stich ins Gelbliche. Unter Paraffinöl behielt es seinen Metallglanz bei.

J. Formáneck<sup>3)</sup> gewinnt Cäsium- und Rubidiumpräparate aus Lepidolith durch Aufschliessen mit Schwefelsäure, Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Alaune und schließliches Fractioniren der Oxalate.

Auf eine Veröffentlichung von Howe und O'Neal hin, betreffs vergeblicher Darstellungsversuche von Manganalaunen durch Elektrolyse, theilt A. Piccini<sup>4)</sup> mit, daß es ihm gelungen ist, einen Mangan-Cäsiumalaun von korallenrother Farbe darzustellen, der, wie alle Alaune, regulär, pentagonal-hemiëdrisch krystallisirte.

#### Familie I, Nebengruppe: Cu, Ag, Au.

Kupfer. G. B. Frankforter<sup>5)</sup> bringt eine Mittheilung über die Verbreitung von Kupfer in der Pflanzenwelt. Untersuchungen in dieser Richtung über die Form der Aufnahme und des Vorkommens von Kupfer in den Pflanzen will Verf. fortsetzen.

Nach derselben Methode, wie er colloidales Wismuth<sup>6)</sup> darstellte, erhält A. Lottermoser<sup>7)</sup> auch colloidales Kupfer; es löst sich in Wasser mit schwarzrother Farbe; die Lösung oxydirt sich an der Luft schnell.

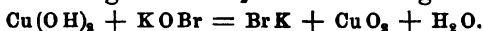
A. Colson<sup>8)</sup> erhielt durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom ein Kupfer von so feiner Vertheilung, daß es mit einem Tropfen Br Feuer fing.

Eine Arbeit von F. A. Gooch und de Forest Baldwin<sup>9)</sup> über die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers bei 225° ergab, daß bei dieser Reaction Gemenge von sehr wechselnder Zusammensetzung entstehen, die neben metallischem Kupfer

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 420—421. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 158—160. — <sup>3)</sup> Oester. Chem.-Ztg. 2, 309—312. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 12—15. — <sup>5)</sup> Chem. News 79, 44—45. — <sup>6)</sup> Vergl. weiter unten. — <sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 59, 489—493. — <sup>8)</sup> Compt. rend. 128, 1458—1460. — <sup>9)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 235—240.

Kohle und wohl auch höhere Kohlenwasserstoffe verschiedener Art enthalten.

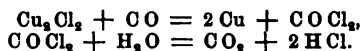
Zum Nachweise geringer Mengen von Kupfer schlägt D. Vitali<sup>1)</sup> Brom in alkalischer Lösung vor. Es entsteht ein brauner bis schwarzer Niederschlag von  $\text{CuO}_2$  im Sinne folgender Gleichung:



Mit dieser Reaction kann man noch bis  $\frac{1}{100\,000}$  Cu in 1 ccm einer Lösung von Kupfervitriol nachweisen.

N. S. Kurnakoff und A. Sementschenko<sup>2)</sup> stellten wasserhaltiges Kupferlithiumbromid dar durch Eindampfen wässriger Lösungen von Kupferbromid und Bromlithium (1 : 2) auf dem Wasserbade. Sie erhielten so ein Product von der Zusammensetzung  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{LiBr} + 6 \text{H}_2\text{O}$ , welches in schwarzen Nadeln krystallisirt und beim Stehen an der Luft begierig Wasser anzieht.

W. Jones<sup>3)</sup> beschreibt ein Dicarboxylkupferchlorür von der Formel:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , welches bei gewöhnlicher Temperatur das Kohlenoxyd nur sehr langsam abgibt; unter vermindertem Drucke dagegen erfolgt die Zersetzung schnell. Behandelt man in Pyridin gelöstes Kupferchlorür mit Kohlenoxyd, so erhält man ein Product von etwa der Formel  $2 \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{CO}$ . Beim Erhitzen der Lösung in Pyridin geht nicht sämtliches Kohlenoxyd fort; es scheidet sich metallisches Kupfer ab, wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



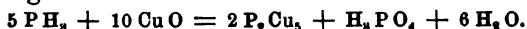
Max Gröger<sup>4)</sup> erhielt durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung von 2 g Chlorkalium und 8 g Kupferchlorid in 130 ccm Salzsäure granatrothe Krystallnadeln einer Verbindung, der die Formel  $\text{CuKCl}_3$  zukommt.

L. Bourgeois<sup>5)</sup> stellte durch Erhitzen von Kupferchlorat bis zur Bildung einer syrupösen Flüssigkeit ein basisches Kupferchlorat dar (von der Zusammensetzung  $4 \text{CuO} \cdot \text{Cl}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{ClO}_3)_2\text{Cu} + 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), welches aus dem blauen Syrup in schönen grünen, dem Gerhardtit sehr ähnlichen Tafeln krystallisirte. Die Substanz ist in Wasser unlöslich.

E. Rubenowitch<sup>6)</sup> studirte die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfer, Kupferoxydul und ammoniakalische Kupfersalzlösungen und fand dabei Folgendes: Kupfer reagirt mit Phosphorwasserstoff erst bei circa 200° unter Bildung von grauem  $\text{PCu}_3$ ; das Oxydul schwärzt sich sofort unter Bildung desselben Phosphides. Dieses bildet einen grauen, amorphen Körper, welcher

<sup>1)</sup> Boll. Chim. Farm. 38, 665—668. — <sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 701—704. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 287—311. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 328—331. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. Paris 19, 949—953. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 128, 1398—1401.

in einem Glasrohre leicht zum Schmelzen gebracht werden kann und in Salpetersäure unzersetzt löslich ist. Bromwasser und concentrirte Schwefelsäure zersetzen die Substanz in der Wärme, letztere unter Bildung von Schwefeldioxyd und Phosphorwasserstoff. Auf wässerige Lösungen der Kupfersalze wirkt Phosphorwasserstoff verschieden ein. Chloridlösung wird nicht angegriffen; Sulfat- und Formiat- (auch Acetat-) Lösungen liefern ein Phosphid ( $P_2Cu_3 \cdot H_2O$ ) bezw. eine sauerstoffhaltige Verbindung ( $PCu_3O$ ), ammoniakalische Lösungen liefern bei Luftabschluß Phosphür. In einer späteren Abhandlung<sup>1)</sup> beschreibt derselbe Einwirkungsproducte von Phosphorwasserstoff auf Kupferoxyd, -Oxydhydrat und -Carbonat. Ersteres reagirt mit Phosphorwasserstoff im Sinne folgender Gleichung:

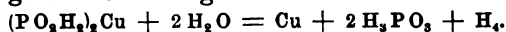


Kupferhydroxyd, Wasser und Phosphorwasserstoff reagiren äußerst energisch und zwar nach derselben Gleichung; im Gasrückstande findet sich Wasserstoff in wechselnder Menge.

Basisches Kupfercarbonat und Phosphorwasserstoff reagiren ebenfalls energisch unter Bildung von Phosphid, Phosphorsäure und Kohlensäure, ohne daß dabei aber Wasserstoff entsteht.

Nach der Moissan'schen Methode zur Darstellung von Calciumphosphit erhielt G. Maronneau<sup>2)</sup> Kupferphosphür ( $Cu_3P$ ) in Form eines Krystallpulvers, auf welches Chlor, Brom und Jod in der Kälte nicht einwirken.

R. Engel<sup>3)</sup> bringt Mittheilungen über das Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium.  $Cu(P O_3 H_2)_2$  wurde erhalten durch Fällung einer Kupfersulfatlösung im Ueberschuß mit Baryumhypophosphit. Das Präparat ist weiß und frei von Krystallwasser. Frisch gefälltes Palladium bewirkt Zersetzung im Sinne folgender Gleichung:



Hier findet also gleichzeitig Oxydation und Reduction statt.

H. Vittenet<sup>4)</sup> berichtet über eine Bildungsweise des Kupfercyanürs durch Erhitzen von neutralem Kupferacetat mit Ammoniak auf ca. 185°; neben metallischem Kupfer entstehen weiße Krystalle von  $CuCN$ .

Silber. Unter den verschiedenen Arbeiten von A. Lottermoser<sup>5)</sup> über colloidale Metalle erschien auch eine solche über colloidales Silber und Quecksilber und deren chemisches Verhalten. Das colloidale Silber erhielt Verf. nach der Lea'schen Methode; beim Quecksilber war dieselbe nicht anwendbar; eine colloidale

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 336—338. — <sup>2)</sup> Ibid. 128, 936—939. — <sup>3)</sup> Ibid. 129, 518—520. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. Paris 21, 261—262. — <sup>5)</sup> Therap. Monatsh. 13, 159—162. Vergl. Jahrb. 8 (1898), 14, 74.

Lösung dieses Metalles bekam er aber durch Einwirkung von Zinnchlorür auf eine schwach saure, ziemlich verdünnte Lösung von Mercuronitrat. Die Metalle fallen aus der Colloidlösung auf Zugabe von Säure oder Salzlösung; Zusatz von Eiweiß, Gelatine oder Gummilösung verhindert oder verzögert die Ausfällung. Die „Lösungen der Metalle“ scheinen sich also genau wie feine Suspensionen im Wasser zu verhalten.

Die Existenzfähigkeit des  $\text{Ag}_4\text{O}$ , welche von vielen Chemikern geleugnet wird, hat Guntz<sup>1)</sup> durch die nachfolgenden Versuche bewiesen:

Von zwei mit einander communicirenden Röhren wurde die eine mit fein vertheiltem Silber, die andere mit Silberoxyd beschickt, dann aus trockenem Permanganat entwickelter Sauerstoff unter hohem Druck (mehr als 49 Atm.) eingeleitet und drei Tage lang auf eine Temperatur von  $358^\circ$  erhitzt. Beim Wägen der Röhreninhalte zeigte sich sodann, daß das Silber um 3,88 Proc. zugenommen, das Silberoxyd dagegen um 3,39 Proc. abgenommen hatte, während sich für die Bildung von Silberoxydul 3,67 resp. 3,44 Proc. berechnen. Ein Versuch, durch Erhitzen von Silberoxyd die Dissociationstension des Oxyduls zu bestimmen, hatte 49 Atm. für eine Temperatur von  $358^\circ$  ergeben.

Nach A. Hantzsch<sup>2)</sup> erhält man Silberdisulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}_2$ ) durch Versetzen einer Silbernitratlösung in Benzonitril mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Silberpersulfid ist ein sammetbraunes, amorphes Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Berthelot<sup>3)</sup> hat einige qualitative Versuche sowie thermochemische Messungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide von Silber, Quecksilber und Zink publicirt.

Von H. Sommerlad<sup>4)</sup> liegt eine sehr ausführliche Arbeit vor über Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten von Silber, Kupfer und Blei auf trockenem Wege, welche zur Synthese einer Reihe wichtiger Mineralien führte.

1. Schmilzt man Silber und Antimon im Schwefelwasserstoffstrom zusammen, so erhält man künstlichen Miargyrit und Pyrargyrit, welche in ihren chemischen Eigenschaften vollkommen den aus Chlorsilber und Schwefelantimon erhaltenen Producten gleichen; nimmt man 15 Mol. Chlorsilber und 4 Mol. Antimontrisulfid, so erhält man eine Verbindung  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4 = \text{Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Ag}_2\text{S}$ , nimmt man 24 Mol.  $\text{AgCl}$  und 5 Mol.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , eine solche von der Formel  $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_5\text{S}_{15}$ .

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 996—998. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 104—105. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, I, 706—715. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 420—448.

2. Die Sulfarsenite des Silbers erhält man in derselben Weise, wie die Antimonite. 3 Mol. Chlorsilber und 2 Mol. Arsentrisulfid liefern ein röthlichschwarzes krystallinisches Product von der Zusammensetzung  $\text{Ag AsS}_2$ ; erhitzt man dieses längere Zeit in bedecktem Tiegel, so tritt Zerfall ein und Sublimation nach der Gleichung  $3 \text{ Ag AsS}_2 = \text{Ag}_3 \text{ AsS}_3 + \text{As}_2 \text{ S}_3$ ; bei Anwendung von 12 Mol.  $\text{Ag Cl}$  und 5 Mol.  $\text{As}_2 \text{ S}_3$  erhält man ein schwarzes Product von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_4 \text{ As}_2 \text{ S}_5 = 2 \text{ Ag AsS}_2 + \text{Ag}_3 \text{ S}$ , welches bei längerem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom in  $\text{Ag}_3 \text{ AsS}_3$  übergeht.

Wendet man 15 Mol.  $\text{Ag Cl}$  auf 4 Mol.  $\text{As}_2 \text{ S}_3$  an, so entsteht ein schwarzes Product von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_3 \text{ AsS}_4$ .

3. Künstlichen Kupferantimonglanz erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Mol.  $\text{Cu Cl}$  mit 2 Mol.  $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$ ; die Formel ist:  $\text{CuSbS}_2$ ; nimmt man das Verhältniß 6 : 7, so erhält man Guejarit ( $\text{Cu}_2 \text{ Sb}_4 \text{ S}_7$ ); aus 3 Mol.  $\text{Cu Cl}$  und 1 Mol.  $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$  entsteht eine Verbindung von der Formel  $\text{Cu}_3 \text{ SbS}_3$ .

4. Versuche zur Herstellung von Kupfersulfarseniten blieben ohne Resultate.

5. Von den Sulfantimoniten des Bleies wurden unter Anwendung des Windofens erhalten: Zinkenit ( $\text{PbSb}_2 \text{ S}_4$ ) aus 3 Mol.  $\text{Pb Cl}_2$  und 4 Mol.  $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$ ; das Verhältniß 6 : 5 lieferte Jamesonit ( $\text{Pb}_2 \text{ Sb}_2 \text{ S}_3$ ). Durch Variiren der Mengenverhältnisse erhält man eine Reihe anderer Sulfantimonite des Bleies.

6. Die Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Bleies waren ebenfalls größtentheils erfolglos, da durch Zusammenschmelzen der Componenten fast nur Gemische und keine Verbindungen der Sulfide erhalten wurden.

L. Vanino<sup>1)</sup> zeigt, daß sich die Halogenverbindungen des Silbers (auch Rhodansilber) durch alkalische Formaldehydlösung in der Wärme quantitativ zu Metall reduciren lassen.

Th. W. Richards und H. B. Faber<sup>2)</sup> haben die Löslichkeit von Bromsilber und Chlorsilber in Thiosulfatlösungen quantitativ bestimmt und einige Versuche über die Gefrierpunktserniedrigung solcher Lösungen ausgeführt.

P. Sabatier<sup>3)</sup> stellte eine Reihe gemischter, basischer Argento-Kuprisalze her.

Von E. Divers<sup>4)</sup> liegen Mittheilungen vor über die Einwirkung von Stickoxyd auf Silbernitrat; es bildet sich dabei Sauerstoff, Stickstoffdioxid, Silber, Silbernitrit, und zwar letzteres in viel größerer Menge als bei der Zersetzung des geschmolzenen Silbernitrats in anderen Gasen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3136—3139. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 187—172. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 211—213. — <sup>4)</sup> Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. 199, p. 221—222.

Berthelot und Delépine<sup>1)</sup> studirten das ammoniakalische Silbernitrat und seine thermochemischen Verhältnisse; es ist diese Verbindung aufzufassen als das salpetersaure Salz einer complexen Silberammoniumbase von der Formel  $\text{NH}_3\text{AgNH}_3\text{OH}$ , dazu das Salz  $\text{NH}_3\text{AgNH}_3\text{NO}_3$ .

Da die Verbindung als endothermisch sich erwiesen, erklärt sich der explosive Charakter dieses Nitrats sofort.

E. Mulder<sup>2)</sup> beschreibt ein durch Elektrolyse erhaltenes Silberperoxysulfat von der Zusammensetzung  $5\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Gold. E. Noeltig und G. Forel<sup>3)</sup> theilen mit, daß gewisse, oxydirend wirkende, organische Körper ( $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol,  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphtol etc.) das Lösungsvermögen der Cyanide für Gold beträchtlich erhöhen.

## Familie II, Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Aus Berylliumoxyd oder aus Chrysoberyll erhält man nach S. Liebmann<sup>4)</sup> das metallische Beryllium bequem in der Weise, daß man die genannten Materialien mit Fluoriden oder Chloriden der Alkalien oder Erdalkalien im Flammenbogen zusammenschmilzt und bei Weißgluth elektrolysiert.

F. Lebeau<sup>5)</sup> giebt eine übersichtliche Zusammenstellung seiner Arbeiten über das Beryllium, über welche in den früheren Bänden dieses Jahrbuches schon berichtet worden ist.

Magnesium. Ueber Einwirkung des Magnesiums auf seine Salzlösungen (Chlorid, Acetat, Sulfat, Nitrat) theilt G. Lemoine<sup>6)</sup> Folgendes mit: Bringt man das Metall in eine Salzlösung, so tritt Wasserstoffentwicklung auf, welche durch sich bildendes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bald sistirt und nach Abfiltriren desselben auf neue Zugabe von Mg wieder beginnt.

Nach D. Tommasi<sup>7)</sup> wird bei Einwirkung von Magnesium auf Chlorkaliumlösung nur das Wasser zersetzt und das Salz wirkt nur als Katalysator.

B. Engel<sup>8)</sup> stellte wasserfreies Magnesiumcarbonat durch Erhitzen von Magnesium-Ammoniumcarbonat dar. Das erhaltene Product war sehr hygroskopisch und absorbirte Ammoniak in großer Menge.

Bogorodski<sup>9)</sup> untersuchte die beiden Hydrate des Magnesiumchlorids mit 8 und 12 Wasser und bestimmte die Zersetzungspunkte und Schmelzpunkte dieser beiden Verbindungen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 326—330. — <sup>2)</sup> Verh. d. kön. Acad. v. Wetensch., Amsterdam 6. Aug. 1898. — <sup>3)</sup> Bull. Soc. ind. Mulhouse 1899, p. 28—43. — <sup>4)</sup> Patent-BI. 20, 193, D. R.-P. 101326. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 121, 601 u. 641; 126, I, 1202; 123, 818; 121, 496; 126, 1347: 1272 u. 1418; 125, 1172. — <sup>6)</sup> Ibid. 129, 291—294. — <sup>7)</sup> Bull. soc. chim. 21, 885—887. — <sup>8)</sup> Compt. rend. 129, 598—600. — <sup>9)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 735—740.



H. Gautier<sup>1)</sup> stellt durch Erhitzen von Magnesiumpulver im Phosphordampf Magnesiumphosphid dar ( $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ) und beschreibt einige Reactionen desselben.

Calcium. Ueber die Chemie des Calciums und seiner Verbindungen bringt H. Moissan<sup>2) 3)</sup> eine Reihe von interessanten Arbeiten. Er hebt besonders hervor<sup>4)</sup>, daß die Farbe des Calciumcarbids rein weiß ist; andere Färbungen rühren immer von Verunreinigungen her.

Endlich wurde durch Reduction von Calciumphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen krystallisirtes Phosphorcalcium in reinem Zustande gewonnen, welches mit Wasser nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff liefert.

Nach P. Lebeau<sup>5)</sup> erhält man Calciumarsenid durch Reduction des Arseniats mit Kohle und Erhitzen im Kohlentiegel mittelst eines Stromes von circa 1000 Amp. und 45 Volt zwei bis drei Minuten lang; auch durch Erhitzen von Arsenik mit krystallisirtem Calcium im evacuirten Rohre wird reines Calciumarsenid erhalten.  $\text{As}_2\text{Ca}_3$  reagirt mit Fluor in der Kälte unter Flammenerscheinung und ist beim Erhitzen im Wasserstoffstrome beständig.

Auf ganz ähnliche Weise erhält Moissan<sup>6)</sup> Calciumphosphid. A. Renault<sup>7)</sup> beschreibt dieselbe Darstellungsmethode des  $\text{P}_2\text{Ca}_3$ .

Die Bildungswärme des wasserfreien Kalkes aus den Componenten berechnet Moissan<sup>8)</sup> aus angestellten Versuchen zu 229,1 bezw. 241,1 Cal.  $\text{Ca} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{CaO}_2\text{H}_2$  (fest) + 229,1 Cal.  $\text{Ca} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{CaO}_2\text{H}_2$  (fest, gesättigt) + 231,1 Cal. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Bildungswärme des Kalkes größer ist als die der Oxyde des Kaliums und Natriums.

Ueber die Hydratation des Calciumoxyds berichten H. Gautier<sup>9)</sup> und P. Rohland<sup>10)</sup>; ersterer auch über einige thermochemische Versuche, die ergaben, daß bei den verschiedensten Temperaturen erhaltene Calciumoxyde dieselbe Lösungswärme in Salzsäure besitzen.

J. Weisberg<sup>11)</sup> giebt eine Tabelle über die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Flüssigkeiten und findet beträchtlich größere Werthe als frühere Forscher (Berthelot, Peligot und Schatten).

Jon. Sarghl<sup>12)</sup> fand, daß bei der Elektrolyse von Bromcalcium nur eine verschwindend kleine Menge von Hypobromit gebildet wird, während Bromkalium fast nur Hypobromit liefert.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 1067—1069. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 18, 289—343, 343—351. — <sup>3)</sup> Ibid. 21, 865—871, 871—875, 876—881, 881—885. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 127, 917—918. — <sup>5)</sup> Ibid. 128, 95—98. — <sup>6)</sup> Ibid. 128, 787—793. — <sup>7)</sup> Ibid. 128, 883—884. — <sup>8)</sup> Ibid. 128, 384—387. — <sup>9)</sup> Ibid. 128, 939—941. — <sup>10)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 28—36. — <sup>11)</sup> Bull. soc. chim. 21, 773—776. — <sup>12)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 149—158 und 173—188.

K. Zulkowski<sup>1)</sup> glaubt annehmen zu müssen, daß die Erhärtung des Gypses auf der Bildung des Kalksalzes der Hexahydroxylschwefelsäure beruht.

Strontium. Von J. R. Mourelot<sup>2)</sup> liegen drei Arbeiten über das phosphorescirende Strontiumsulfid vor. In der ersten giebt er die Darstellungsweise aus Strontiumcarbonat und Schwefeldampf; in der zweiten beschreibt er die Phosphorescenzerscheinung, in der dritten die Veränderung, welche Mangan- und Wismuthverbindungen auf diese Phosphorescenz bewirken.

### Familie II, Nebengruppe: Zn, Cd, Hg.

Zink. Mittheilungen über die Chemie des Zinks beginnen mit einer Arbeit von Davies<sup>3)</sup> über die Einwirkung von Wasser auf Zink und verzinktes Eisen. Verf. zeigt, daß Zink von jedem Wasser (auch destillirtem) angegriffen wird. Die Einwirkung geht durch die sich bildende Oxydschicht hindurch, Chlorammonium scheint dieselbe zu begünstigen.

Studien von R. Dietz<sup>4)</sup> zeigen, daß Zinkchlorid und Cadmiumchlorid eine Reihe von Hydraten bilden. Zinkchlorid bildet Hydrate mit 3,  $2\frac{1}{2}$ , 2,  $1\frac{1}{2}$  und 1 Aq.; Cadmiumchlorid solche mit 4,  $2\frac{1}{2}$  und 1 Aq. Von den zugehörigen Bromiden existiren für Zink Salze mit 2 und 3 Aq.; für Cadmium nur ein solches mit 4, von den Jodiden für Zink das Hydrat mit 2 Aq., während Cadmiumjodid überhaupt kein Hydrat bildet.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink beobachtet man häufig Wasserstoffentwicklung und Bildung eines blaugrauen Körpers an der Kathode. Ersterer rührt nach A. Schultze<sup>5)</sup> von nicht ganz entferntem Krystallwasser her, letzterer ist ein Gemisch von Zinkoxyd und metallischem Zink. Auch das Leitvermögen des geschmolzenen Chlorzinks, das von der Temperatur sehr stark beeinflusst wird, hat der Verf. in den Bereich seiner Untersuchung gezogen.

Cadmium. Ueber Cadmium vergleiche die oben erwähnte Arbeit von Dietz über die Halogensalze von Zink und Cadmium, außerdem Untersuchungen von W. R. Lang und H. Rigaut<sup>6)</sup> über die Dissociation des Hexammoniakcadmiumchlorids. Die Verff. stellten dies dar durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf

---

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 22, 349—352. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 128, 427—429, 557—559, 1239—1241. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chim. ind. 18, 102—105. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 90—96. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 323—332, 333—339. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 129, 294—296.

geschmolzenes Cadmiumchlorid. Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  verliert das  $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  4 Mol. Ammoniak; die beiden letzten Moleküle gehen erst bei höherer Temperatur weg.

**Quecksilber.** Von der chemischen Fabrik von Heydn wird ein Verfahren beschrieben zur Herstellung von wasserlöslichem Quecksilber, welches auf der Reduction von Quecksilbersalzen durch Zinnoxidulverbindungen bei Vermeidung eines starken Säureüberschusses und Fällen mit Ammoniak beruht.

M. Höhnel<sup>1)</sup> weist nach, daß das von Heydn in Handel gebrachte colloidale Quecksilber starke Verunreinigungen enthält und die Lösung nur kurze Zeit haltbar ist.

Aug. Schöller<sup>2)</sup> elektrolysirte gesättigte Lösungen von Baryumhydroxyd und Natronlauge unter Benutzung von Quecksilberkathoden. Die aus der Spannung und Concentration des entstandenen Amalgams berechneten Werthe sprechen für die Annahme, daß Baryum und Natrium in atomistischer Form im Quecksilber vorhanden sind.

D. Gernez<sup>3)</sup> erhielt beim Verdampfen von rothem und gelbem Quecksilberjodid immer orthorhombische, gelbe Krystalle; rieb er aber den Condensator vor dem Versuche auf der einen Seite mit rothen, auf der anderen Seite mit gelben Krystallen, so erhielt er beim Verdampfen jeder der beiden Quecksilbermodifikationen auf der einen Seite rothe, auf der anderen Seite gelbe Krystalle. Aus diesem Versuche geht hervor, daß der Dampf des Quecksilberjodids immer die Krystalle bildet, welche er vorfindet.

Nach M. Francois<sup>4)</sup> geht mit überschüssiger Jodkaliumlösung Mercurjodid quantitativ in Mercurijodid und Quecksilber über; bei einem Ueberschuß von Quecksilberjodür dagegen wird nur ein Theil des Mercurjodids zersetzt; es restirt ein gelbgrünes Pulver, bestehend aus unzersetztem Quecksilberjodür und Quecksilber. Derselbe Verf. fand, daß durch Einwirkung von Wasser auf Ammoniumquecksilberjodid Quecksilberoxyd ausfällt und eine Bildung von  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$  nicht stattfindet.

Derselbe Autor bringt Mittheilungen über die Dissociation des Quecksilberdiammoniumjodids in zwei Perioden; in der ersten geben 3 Mol.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  das Salz  $3\text{HgJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  und  $2\text{NH}_3$ ; in der zweiten zersetzt sich diese Verbindung wieder in  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{NH}_3$ .

P. C. Ray<sup>5)</sup> erhält durch Verdunstenlassen einer Lösung von Mercuri- und Natriumnitrit neben Krystallen von Natriumnitrat eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 43, 868—869. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. elektr. Chem. 5, 259—261. —

<sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 1516—1519. — <sup>4)</sup> Journ. pharm. Chim. 10, 16—18; Compt. rend. 128, 1456; 129, 296—299. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 129, 595—598, 678—681.

**Familie III, Hauptgruppe: B, Al, und die seltenen Erdmetalle.**

Bor. H. Gautier<sup>1)</sup> hat zur Bestimmung des Atomgewichts des Bors vier Verbindungen angewandt, nämlich: Borsulfid, Carbid, Chlorid und Bromid. Der Mittelwerth seiner Analysen beträgt 11,016, welchen Verf. zur Annahme vorschlägt. Von demselben Verf. im Verein mit Duboin<sup>2)</sup> rühren Studien her über die reducirenden Eigenschaften des Bors und Aluminiums.

S. Tanatar<sup>3)</sup> theilt mit, daß Perborate durch Elektrolyse sowie durch Einwirkung von Hypochloriten und Kobaltoxyd unter Entwicklung von O<sub>2</sub> zersetzt werden. Ozon und Chlor führen Borate nicht in Perborate über.

Aluminium. Ueber die Chemie des Aluminiums erfahren wir Folgendes:

A. Ditte<sup>4)</sup> veröffentlicht eine Reihe von Arbeiten über die Eigenschaften des Aluminiums und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Verwendung des Aluminiums zu Kochgeschirren im Allgemeinen nicht zu empfehlen ist, da das Metall von den verschiedensten chemischen Agentien im Sinne der thermochemischen Regeln angegriffen wird. Zum Beleg dieser Behauptungen zeigt er, daß Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Salzlösungen lösend einwirken und die Gefäße in kurzer Zeit zerstört werden.

H. Moissan<sup>5)</sup> theilt Ditte's Meinung nicht und spricht sich für die Zukunft der Aluminiumgefäße aus.

In einer Abhandlung über die Spectren des Aluminiums, Tellurs, Selens behauptet A. de Cramont<sup>6)</sup>, daß verschiedene Linien von beträchtlicher Intensität, die man bisher diesen Elementen zuschrieb, bei ganz reinen Präparaten nicht mehr auftreten und also von Verunreinigungen herrühren.

L. Arons<sup>7)</sup> beobachtete bei der Erzeugung eines Lichtbogens mit Aluminiumelektroden in einer Stickstoffatmosphäre an der Oberfläche des Aluminiums reichliche Nitridbildung.

Cer. G. Wyrouboff und A. Verneuil<sup>8)</sup> bringen eine Reihe von Untersuchungen über sogenannte „condensirte“ Oxyde der seltenen Erden, in Sonderheit des Cers. Nach den Angaben der Verf. polymerisiren sich die seltenen Erdoxyde außerordentlich leicht; vom Cer behaupten sie sogar, daß das normale Oxyd in freiem Zustande gar nicht zu erhalten sei. Aus einer Cerinitratlösung fällt Wasser ein basisches Salz von der Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 103. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 217—218. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 162. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 127, 919—924; 128, 195—201, 793—799. — <sup>5)</sup> Ibid. 128, 895—901. — <sup>6)</sup> Ibid. 127, 886—888. — <sup>7)</sup> Naturw. Rdsch. 14, 453—454. — <sup>8)</sup> Compt. rend. 127, 863—866 u. 501—503; 128, 1573—1575.

$(\text{CeO}_2)_3(\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_6)_2$ . Dieser Verbindung liegt das polymerisirte Oxyd  $(\text{CeO}_2)_8$  zu Grunde; ein solches von der Formel  $(\text{CeO}_2)_{40}$  wird erhalten durch Behandeln eines aus dem Oxalat bei  $500^\circ$  dargestellten Oxyds mit Salpetersäure. Verglüht man das Oxalat bei  $1500^\circ$ , so erhält man ein polymeres Oxyd von der Formel  $(\text{CeO}_2)_n > 40$ , welches von Salpetersäure nicht mehr gelöst wird.

Die Verff. nehmen an, daß diese drei polymeren Oxyde die Rolle zweiwerthiger Radicale spielen. Durch Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure kann man die polymeren Körper in die normalen überführen.

Auch beim Thor, Lanthan, Didym, Yttrium sollen solche condensirte Oxyde existiren.

In einer weiteren Arbeit beschreiben dieselben Verff. noch intermediäre Ceroxyde von der Formel:  $2\text{CeO}_2 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $6\text{CeO}_2 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$ . Das erste dieser beiden bildet bloß nicht condensirte Verbindungen, das zweite ist nur dann beständig, wenn  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  durch ein anderes Cerit- oder ein Ytteritoxyd ersetzt ist.

Nach A. Job<sup>1)</sup> existiren in einer Cersalzlösung in neutralem Kaliumcarbonate Ceroxyde von der Formel  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{CeO}_3$ . Aus einer solchen Carbonatlösung erhält Verf. durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur rothe Krystalle einer Verbindung von der Zusammensetzung  $(\text{CO}_2)_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , bei  $110^\circ$  verliert diese Verbindung ihr gesamtes Krystallwasser, bei  $230^\circ$  einen Theil des Sauerstoffs, bei  $300^\circ$  findet Kohlensäureentwicklung statt und bei  $360^\circ$  hinterbleibt dann eine Verbindung  $\text{CO}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{CO}_3$ .

J. Koppel<sup>2)</sup> bringt Mittheilungen über das Certetrachlorid; dasselbe bildet mit Chloralkalien Doppelsalze, die sich wahrscheinlich von einer complexen Säure,  $\text{H}_2\text{CeCl}_6$ , Cerchlorwasserstoffsäure, ableiten.

Thorium. Beiträge zur Chemie des Thoriums bringt B. Brauner<sup>3)</sup>. Er hat namentlich die Methoden zur Darstellung reiner Thoriumverbindungen näher geprüft und empfiehlt besonders die auf der leichten Löslichkeit des Thoroxalats in Ammonoxalat und der geringen Löslichkeit desselben in Säure beruhenden; die Oxalate der anderen seltenen Erden verhalten sich gerade umgekehrt.

Lanthan, Neodym, Praseodym. K. v. Scheele<sup>4)</sup> hält bei der Reindarstellung der Ceritmetalle die Fractionirmethoden durch Umkrystallisiren für die besten. Reines Lanthan erhält er durch achtmaliges Krystallisiren des Ammondoppelnitrats. Spuren von Cer lassen sich mit Oxalsäure entfernen.

Reines Praseodym gewinnt er durch Fractioniren der Oxalate in salpetersaurer Lösung.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 178—181, 1098—1099. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 305—311. — <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. London 73, 951—985; 98, 918.

— <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 409—417.

Reines Neodym bekommt man durch Combiniren der Methoden von Welsbach, Cleve und Muthmann-Rölig.

In einer weiteren Abhandlung beschreibt Scheele<sup>1)</sup> eine Reihe von Praseodymverbindungen.

Spectralanalytische Beobachtungen von Muthmann und Böhm machen die Einheitlichkeit des Praseodyms zweifelhaft.

H. C. Jones<sup>2)</sup> fand für die Atomgewichte von Praseodym und Neodym Werthe, die mit den von Brauner und Scheele gefundenen übereinstimmen, und von den Welsbach'schen abweichen:

	Welsbach	Brauner	Scheele	Jones
Atomgew. des Praseod.	143,6	140,95	140,4	140,45
Atomgew. des Neodyms	140,8	143,63	—	143,6

Zum Schlufs wäre noch die von Crookes<sup>3)</sup> gemachte Entdeckung eines neuen Elementes, des „Victoriums“, zu erwähnen. Dieses Element kommt mit Yttrium zusammen vor. Das Oxyd ist von blafsbrauner Farbe und weniger stark basisch als Yttriumoxyd.

Wenn man für das Oxyd die Formel  $Vc_2O_3$  annimmt, so wäre das Atomgewicht etwa 117.

### Familie III, Nebengruppe: Ga, In, Tl.

Auch in diesem Jahre sind auf dem Gebiete dieser Gruppe keine Arbeiten erschienen.

### Familie IV, Hauptgruppe: C, Si, Ti, Zr.

Die diesjährigen Arbeiten über die Chemie des Kohlenstoffs behandeln zum grössten Theile die Zersetzung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei Gegenwart von Metalloxyden bezw. freiem Kohlenstoff.

O. Boudouard<sup>4)</sup> folgert aus einigen Versuchen über die Zersetzung des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Eisenoxyd, daß die Reaction der Zersetzung des Gases eine Function der Zeit ist und von der Menge des angewendeten Eisenoxyds abhängt. Versuche mit Nickel- und Kobaltoxyd ergaben ähnliche Resultate wie Eisenoxyd; nur ist hier für die totale Zersetzung eine kürzere Zeit nothwendig.

In einer weiteren Arbeit über die Zersetzung der Kohlensäure bei Gegenwart von Kohlenstoff zeigt Verf., daß die Reaction ebenfalls in oben geschilderter Weise verläuft. Die Zersetzung des Kohlendioxyds ist bei  $610^{\circ}$  keine vollständige; die Grenze, 61 Proc.  $CO_2$  und 39 Proc.  $CO$ , ist dieselbe, wie bei den Versuchen über Kohlenoxyd beobachtet.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 352—364. — <sup>2)</sup> Ibid. 19, 339—341. —

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. London 65, 237—243. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 128, 98—101, 307—309, 824—825.

H. B. Dixon<sup>1)</sup> publicirte über die chemischen Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle im Sauerstoffstrome; er fand, daß bei 500° schon Kohlenoxyd gebildet wird, entgegen der jetzt verbreiteten Ansicht. Bei dieser Temperatur wird die Kohlensäure durch Kohle noch nicht reducirt und kann also das gebildete Kohlenoxyd nicht secundär entstanden sein.

Auch die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff hat Dixon<sup>2)</sup> in den Bereich seiner Untersuchung gezogen. Die Phosphorescenzerscheinung bei dieser Reaction tritt bei etwa 230° auf. Bei 400° zersetzt sich reiner Schwefelkohlenstoff nicht. Durch heftigen Stofs explodirt ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff, am heftigsten bei Gegenwart der theoretischen Menge der Bestandtheile.

J. R. Mathews<sup>3)</sup> giebt eine tabellarische Uebersicht der Carbide, die er nach den bekannten Reactionen in verschiedene Gruppen eintheilt.

L. Staudenmeyer<sup>4)</sup> bringt zwei neue Abhandlungen über die Graphitsäure. Nachdem er früher schon eine relative bequeme Methode zur Darstellung der Graphitsäure angegeben, theilt er jetzt seine Erfahrungen über die Darstellung der Substanz in großen Quantitäten mit. Die beim Behandeln des Oxyds mit Alkalien entstehende, schlammartige Masse enthält keine eigentlichen Salze der Graphitsäure. Beim Erhitzen liefert die Graphitsäure unter Erglühen und Aufzischen Pyrographitsäure, welche Brodie und Berthelot bereits näher studirt haben. Erhitzt man Graphitsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°, so erhält man Hydrographitsäure (Berthelot).

Am bequemsten läßt sich Pyrographitsäure durch Erhitzen von Graphitsäure mit  $2\frac{1}{2}$  Thn. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser auf 180° erhalten; dabei findet Kohlendioxydentwicklung statt. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht neben Mellitsäure eine Reihe hellgefärbter Abkömmlinge.

Durch Chlor wird die Pyrographitsäure in grün oder gelb gefärbte Producte übergeführt, die mit Pseudographitsäure bezeichnet werden.

Aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten scheint hervorzugehen, daß die Graphitsäure sowie ihre oben erwähnten Abkömmlinge chinonartige Körper sind.

Silicium. Zur Darstellung von graphitartigem Silicium reducirt man nach F. Heyde<sup>5)</sup> am besten weißen Sand mit

---

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 118—119; Journ. Chem. Soc. London 75, 630—639. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 114. — <sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 647—650. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1394—1399, 2824—2834. — <sup>5)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 663—665.

Magnesium und schmilzt das erhaltene Product mit Kryolith in einem Denvertiegel unter Zugabe eines wallnußgrossen Stückes Aluminium. Behandelt man den erhaltenen Regulus mit Salzsäure, so bleibt das Silicium in besonders schönen Krystallen zurück.

E. Vigouroux<sup>1)</sup> stellte reines Siliciumchlorid durch Verbrennen von Silicium im Chlorstrome dar; letzteres war durch Reduction von Quarz mit Aluminium und Behandeln des Reductionsproductes mit Salzsäure und Königswasser erhalten worden. Die Einwirkung des Chlors beginnt bei Rothgluth.

Interessante Siliciumstickstoffverbindungen erhielt F. Lengfeld<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorsilicium in Benzollösung. Zuerst entsteht  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ , welches leicht in Siliciumdiimid übergeht. Aethylamin lieferte  $\text{Si}(\text{NHCH}_2\text{H}_5)_4$ , ein farbloses Oel, das durch Wasser zersetzt wird.

R. Meldrum<sup>3)</sup> glaubt durch Trocknen von wasserhaltiger Kieselsäure über Schwefelsäure eine Säure von der Zusammensetzung  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten zu haben.

H. N. Warren<sup>4)</sup> stellte die Silicide von W, Mo, Cr und Mn in reinem Zustande durch Zusammenschmelzen von reinem „Silicium“ mit den betreffenden Metallen dar; dieselben sind äusserst hart und schwer schmelzbar.

Titan. Zur Chemie des Titans haben in diesem Jahre E. Polidori, Melikoff und Pissarjewski und Blondell Beiträge geliefert.

Polidori<sup>5)</sup> beschreibt ein Hexahydrat des Titantrichlorids, welches er durch Elektrolyse einer 30 proc. Titanchloridlösung und Behandeln der erhaltenen violetten Lösung mit Salzsäuregas darstellte. Das violett gefärbte Salz oxydirt sich an feuchter Luft rasch; die Lösung wirkt stark reducirend, Ammoniak fällt aus derselben einen schwarzen Niederschlag, der an der Luft blau wird.

Blondel<sup>6)</sup> bringt Mittheilungen über einige Verbindungen der Titansäure mit Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf  $120^\circ$  im Rohre erhält er eine in salzsäurehaltigem Wasser lösliche Verbindung von der Zusammensetzung  $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , welche bei  $225^\circ$  in  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$  übergeht. Durch Variiren der Verhältnisse von Titandioxyd und Schwefelsäure wurden noch Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $7\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Auch die Temperatur hat einen Einfluß bei der Bildung dieser salzartigen Verbindungen.

Eine verdünnte Lösung von Titansäure in Schwefelsäure scheidet oberhalb  $175^\circ$  wasserfreie, krystallisirte Titansäure aus.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 334—335. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 531—537. — <sup>3)</sup> Chem. News 78, 235—236. — <sup>4)</sup> Ibid. 78, 318—319. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 19, 306—307. — <sup>6)</sup> Bull. soc. chim. 21, 262—264.



Versetzt man eine solche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak, so fällt eine Verbindung von der Formel  $2 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{O} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ .

Melikoff und Pissarjewski<sup>1)</sup> bringen Ergänzungen zu einer früher schon veröffentlichten Abhandlung über Hyperborate und Hypertitanate.

Zirkon. J. M. Matthews<sup>2)</sup> publicirte Untersuchungen über das Chlorid, Bromid und Nitrid des Zirkons.

Die Darstellungsmethoden der Halogenide wurden im Zusammenhange mit Thorium und Blei kurz besprochen; mit Ammoniak liefern dieselben Additionsproducte; so entsteht mit einer Lösung von  $\text{ZrCl}_4$  eine weiße Fällung von der Zusammensetzung:  $\text{ZrCl}_4 \cdot 8 \text{NH}_3$ , beim Ueberleiten über festes Tetrachlorid  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  oder  $\text{ZrCl}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ . (Thorium und Blei verhalten sich ähnlich.) Auch Anilin, Pyridin, Chinolin und Naphtylamin reagieren mit Zirkontetrachlorid unter Bildung von solchen Additionsproducten; das Bromid verhält sich analog.

Die Darstellung eines Zirkonnitrids von der Zusammensetzung  $\text{Zr}_3 \text{N}_8$  gelingt durch Erhitzen von  $\text{ZrCl}_4 \cdot 8 \text{NH}_3$  im Stickstoffstrom, während beim Erhitzen des Chlorides im Ammoniakgasstrom bei höherer Temperatur eine amorphe Substanz von der Formel  $\text{Zr}_2 \text{N}_8$  erhalten wurde.

Ueber Cer und Thor siehe oben unter seltene Erden.

#### Familie IV, Nebengruppe: Ge, Sn, Pb.

Zinn. F. H. van Leent<sup>3)</sup> hat gefunden, daß Zinn bei Gegenwart von Eisen nach dem Abdampfen mit Salpetersäure ein wasserlösliches Product giebt; die unlösliche Metazinnsäure entsteht erst nach dem Entfernen des Ferrinitrates. Salpetersäure und Ferrinitrat bedingen die Löslichkeit. Aehnlich wirken übrigens andere Nitrate dreiwertiger Metalle.

Blei. Ueber die gemischten Halogenosalze des Bleies, Chlorobromide, Bromojodide u. s. w. liegen Studien vor von V. Thomas<sup>4)</sup>, der solche Körper durch Einwirkung von Alkalihalogeniden auf Bleiverbindungen darstellte. In manchen Fällen dürfte es sich wohl um Mischkrystalle handeln; doch lassen sich einzelne Producte, wie das Chlorobromid,  $3 \text{PbCl}_2 \cdot \text{PbBr}_2$ , umkrystallisiren, ohne daß die Zusammensetzung sich ändert. Jod kann in diesen Mischverbindungen direct durch Chlor oder Brom ersetzt werden.

<sup>1)</sup> Journ. russ. physik.-chem. Ges. 30, 693—701; C. 98 I, 1161, 1263. —

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 815—839, 839—843, 843—846. — <sup>3)</sup> Mon. scient. 12 II, 866—868. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 128, 1234—1236, 1329—1331; Bull. soc. chim. 21, 532—534.

Eine höhere Oxydationsstufe des Bleies, von saurem Charakter, hat G. Kassner<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Calciumplumbat an der Luft erhalten. Dieses  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  zerfällt oberhalb  $300^\circ$ ; Verf. schlägt für die Verbindung den Namen Perbleisäure vor.

### Familie V, Hauptgruppe: N, P, As, Sb, Bi.

Stickstoff. Auch in diesem Jahre entfällt die größte Menge der Arbeiten auf die Chemie des Stickstoffs.

W. Ramsay<sup>2)</sup> zeigt an der Hand einer Zusammenstellung der von verschiedenen Autoren gefundenen Dichten von Luftstickstoff, reinem Stickstoff und Argon, daß sich die Dichten des Argons und des Luftstickstoffs in Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werthen berechnen lassen:

1 Liter wiegt nach	Leduc,	Raleigh,	Schlösing,	Kellas,	Ramsay
Luft . . . . .	1,29316	1,29327			
O . . . . .	1,42920	1,42952			
N . . . . .	1,25070	1,25092			
Luft-N . . . . .	1,25700	1,25718			
Argon . . . . .	—	1,75151	—	—	1,7186
Argon in Luft-N .	—	—	0,01183	0,01186	—

Aus den Werthen von Leduc und Schlösing einerseits, Raleigh, Kellas und Ramsay andererseits, berechnet Verfasser für Argon eine Dichte von 1,7828 bzw. 1,7791, für Luftstickstoff eine solche von 1,25698 resp. 1,25721.

Ueber anorganische Hydrazinsalze und die Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure berichtet R. Sabajeneff<sup>3)</sup>. Das saure Hydrazindithionat ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ), welches man aus Hydrazinsulfat und Baryumdithionat erhält, kann als ein Polymeres der Amidosulfonsäure aufgefaßt werden.

Hydrazinamidossulfonate erhielt Verf. aus neutralem Hydrazinsulfat und Baryumamidossulfonat; das saure Salz konnte nicht erhalten werden. Außerdem stellte er das noch nicht bekannte Hydrazinsubphosphat dar. Neutralisirt man eine Lösung von  $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  mit Ammoniak und concentrirt ohne zu erwärmen, so erhält man ein Doppelsalz von der Formel  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ .

In derselben Abhandlung berichten über Hydrazinsulfite A. Speransky und über Hydrazinnitrate E. Dengin. Am Schluß beschreibt Sabajeneff noch eine einfache Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure, deren Silbersalz er durch Erhitzen eines Gemisches von Hydrazinsulfat und Salpetersäure und Einleiten des entwickelten Gases in Silbernitratlösung erhielt.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 237, 409—426. — <sup>2)</sup> Chem. News 79, 13. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 21—29.

Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure beschreibt S. Tanatar<sup>1)</sup>. Sie beruht auf der Einwirkung einer wässerigen Hydrazinlösung auf eine Lösung von Chlorstickstoff in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge.

E. C. Franklin und C. A. Kraus<sup>2)</sup> ziehen interessante Parallelen zwischen flüssigem Ammoniak und Wasser; so bildet Ammoniak den Hydraten ähnliche Molekülverbindungen, es ist ein gutes Lösungsmittel für eine Reihe von Salzen und wirkt stark dissociirend. Die specifische Wärme des flüssigen Ammoniaks stimmt fast mit der des Wassers überein. Die Molekularassociation scheint ebenfalls der des Wassers zu entsprechen.

Fällungsreactionen von Salzlösungen in flüssigem Ammoniak durch Zusatz anderer Salze sind ebenfalls von den Verff. studirt worden.

D. Tommasi<sup>3)</sup> berichtet über hübsche Lichterscheinungen, die bei Einwirkung gewisser Ammoniumsalze auf geschmolzenes Kaliumnitrit beobachtet werden. So giebt ein Salmiakkrystall, auf geschmolzenes  $\text{KNO}_2$  geworfen, ähnliche Erscheinungen wie Kalium mit Wasser. Bei Ammoniumsulfat ist das Phänomen noch intensiver. Gepulvertes, krystallisirtes Ammoniumnitrat bildet schön leuchtende Punkte, wenn es mit geschmolzenem Kaliumnitrit in Berührung kommt. Studien über die directe Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure in flüssigen Medien durch Einflüsse von Fermenten ohne intermediär stattfindende Nitritbildung beschreibt E. Demoussi<sup>4)</sup> im Anschluß an die Arbeiten von Vinogradsky.

W. Hentschel<sup>5)</sup> warnt vor dem längeren Arbeiten mit Chlorstickstoff, da dessen Dämpfe gefährliche Entzündungen der Schleimhäute verursachen.

Berthelot<sup>6)</sup> erhielt durch Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff eine feste, gelbgefärbte, harzige Masse von mercaptanähnlichem Geruche, von der Analysenformel:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_4$ . Aus Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd entsteht unter den gleichen Bedingungen ebenfalls ein gelber Körper, welcher ein Gemisch verschiedener Condensationsproducte der Componenten darstellt.

Ueber das Hydroxylamin und seine Verbindungen liegt eine ganze Reihe von Arbeiten vor.

Als Beitrag zur Bildungsweise des Hydroxylamins theilt A. Jouve<sup>7)</sup> mit, daß man aus Wasserstoff und Stickoxyd, bei

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1399—1400. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 8—14, 1—8. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 1107. — <sup>4)</sup> Ibid. 128, 566—569. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1878. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 129, 133—136. — <sup>7)</sup> Ibid. 128, 435—437.

Gegenwart von Platinschwamm als Katalysator, unter Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln diese Base erhalten könne; doch entsteht gleichzeitig immer Wasser und Ammoniak. Die Ausbeute an Hydroxylamin beträgt nur 1 bis 2 Proc.

E. Wagner<sup>1)</sup> fafst das Hydroxylamin als Wasserstoffsperoxyd, in welchem OH durch NH<sub>2</sub> ersetzt ist auf Grund der Aehnlichkeit, welche zwischen beiden Verbindungen existirt. Ueberhaupt weist er auf die Aehnlichkeit der Amido- und Hydroxylgruppe hin und stellt folgende Tabelle auf:

NH <sub>2</sub> .Cl entspr. HO.Cl	NH <sub>2</sub> .NH <sub>2</sub> entspr. HO.NH <sub>2</sub>
NH <sub>2</sub> .OH „ HO—OH	NH <sub>2</sub> .NO <sub>2</sub> „ HO.NO <sub>2</sub>
NH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> „ HO—CH <sub>3</sub>	u. s. w.

In diesen zwei Reihen zeigen die correspondirenden Glieder ähnliches Verhalten.

S. Tanatar<sup>2)</sup> schliesst sich dieser Auffassung Wagner's an und erwähnt einige Reactionen, wo Hydroxylamin oxydirend wirkt; während J. W. Brühl<sup>3)</sup> sich gegen derartige Vergleiche ausspricht.

V. Kohlschütter und K. A. Hofmann<sup>4)</sup> publiciren über eine Reihe unorganischer Hydroxylaminverbindungen:

Von Hydroxylaminalkaliverbindungen der Uransäure erhielten sie: UO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und UO<sub>4</sub>.(NH<sub>4</sub>O)(NH<sub>3</sub>OK) + 1 H<sub>2</sub>O; das Natriumsalz hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kaliumsalz. Lässt man die Mutterlauge längere Zeit stehen, so krystallisirt ein secundäres, in Wasser lösliches Salz aus (UO<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>ONa)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O).

Mit Ammonmolybdat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bildet salzsaures Hydroxylamin die Verbindung MoO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>OK), aus welcher Ammoniak kein Hydroxylamin abspaltet; es liegt also hier eine complexe Verbindung des Hydroxylamins mit Molybdän vor.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammonmolybdat und salzsaures Hydroxylamin erhält man MoO<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub> von der

Constitution:  $O = Mo \begin{matrix} \nearrow (OH)_2 \\ \searrow (NH_3O)_2 \end{matrix} . NH_3$ .

Auf Grund obiger Thatsachen weisen Verf. auf die merkwürdige Analogie zwischen Hydroxylamin und Wasser hin, denn wie das Wasser, so vereinige auch das Hydroxylamin basische und saure Eigenschaften in sich. (Vergl. aber oben die Parallele zwischen Hydroxylamin und Wasserstoffsperoxyd.)

Im Anschluss an diese Arbeit von Kohlschütter und Hof-

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 721—729. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 241—244. — <sup>3)</sup> Ibid. 32, 507—508. — <sup>4)</sup> Liebig's Ann. 307, 314—332.

mann theilt R. Uhlenhut<sup>1)</sup> mit, daß er aus einer Nickelsulfatlösung durch Versetzen mit wasserfreiem Hydroxylamin ein Salz mit 6 Krystall-Hydroxylamin bekommen habe ( $\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_2\text{OH}$ ).

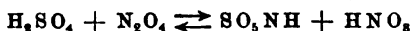
L. Vanino<sup>2)</sup> stellt rauchende Salpetersäure durch Einwirkung von Formaldehyd auf concentrirte Salpetersäure dar.

P. C. Freer und G. O. Higley<sup>3)</sup> machen weitere Mittheilungen über die Reduction der Salpetersäure durch Metalle, sowie bei der Elektrolyse. Sie kommen zu dem Schluß, daß zuerst immer Stickstoffdioxid gebildet wird, welches erst durch secundäre Prozesse zu Stickoxyd reducirt wird; bei der Elektrolyse wurde beobachtet, daß der Verlauf der Reaction in hohem Maße vom Elektrodenmaterial beeinflusst wird.

Nach Versuchen von H. B. Dixon und J. D. Peterkin<sup>4)</sup> beobachtet man beim Mischen von Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxid und indifferenten Gasen bei 27° eine anormale Expansion, woraus zu schliessen ist, daß  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  auch in gasförmigem Zustande, wenigstens theilweise, zu  $\text{N}_2\text{O}_3$  mit einander verbunden sind. Beim Erwärmen findet, wie zu erwarten, Dissociation statt.

E. Divers und G. Haga<sup>5)</sup> beschreiben eine Methode zur Darstellung von Silberhyponitrit aus Alkalinitriten, die auf der Zersetzung von Oxyamidofulfonat durch concentrirte Kalilauge beruht. Die Ausbeute beträgt 80 Proc.

Ueber die für die Schwefelsäurefabrikation so außerordentlich wichtige Reaction von concentrirter Schwefelsäure mit Stickstofftetroxyd hat G. Lunge in Gemeinschaft mit E. Weintraub<sup>6)</sup> eine ausführliche Experimentalarbeit ausgeführt, durch welche, wie es scheint, dieser viel besprochene Vorgang endgültig aufgeklärt wird. Die Reaction ist nämlich nach der Gleichung

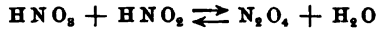


eine umkehrbare, und eine Lösung von Stickstofftetroxyd in concentrirter Schwefelsäure enthält alle vier Substanzen obiger Gleichung. Der Gleichgewichtszustand wird verändert durch Zusatz von Salpetersäure, welche, wenn sie im Ueberschuß vorhanden ist, Rückbildung von Schwefelsäure und Stickdioxid aus der Nitrosylschwefelsäure bewirkt. Je mehr Wasser die Schwefelsäure enthält, um so weniger Nitrosylschwefelsäure wird gebildet, um so reicher ist also die Lösung aus freiem  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Ist die Menge der Schwefelsäure im Verhältniß zu derjenigen der Stickstoffverbindungen eine sehr große, so überwiegt die Nitrosylschwefelsäure; dies ist der Fall in den Bleikammern, wie Lunge schon früher gezeigt hat. Auch

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. 307, 332—334. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1392—1393. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 377—392. — <sup>4)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 115—118. — <sup>5)</sup> Ibid. 1898/99, Nr. 199, p. 220—221. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 393 und 417.

bei der Absorption der nitrosen Gase durch concentrirte Schwefelsäure zum Zwecke der Analyse entsteht fast ausschließlich Nitrosylschwefelsäure.

Sehr interessante Schlüsse ziehen die Verff. aus ihren Untersuchungen auch in Bezug auf das Verhalten der Salpetersäure gegen Reductionsmittel. Verdünnte Salpetersäure liefert bekanntlich  $N_2O_5$ , concentrirte dagegen  $NO_2$ , was sich aus der Gleichung



ergiebt; Gegenwart von Wasser wirkt verzögernd auf die Oxydation der salpetrigen Säure. Rauchende Salpetersäure enthält daher fast ausschließlich Stickstofftetroxyd.

Phosphor. Ueber die allotropen Modificationen des Phosphors theilt D. L. Chapman<sup>1)</sup> Folgendes mit: „Metallischer“ und rother Phosphor sind identisch. Die angeblich höhere Dampfdichte einiger Varietäten des rothen Phosphors rührt von Verunreinigungen her.

L. Ferrand<sup>2)</sup> beschreibt zwei Reihen zum größten Theil schön krystallisirter Schwefelphosphorverbindungen, welche er nach der Friedel'schen Methode durch Erhitzen der Componenten im Rohre erhalten hat. In die erste Reihe stellt er die Thiophosphite von der allgemeinen Formel:  $PS_3Me_3$ , und zwar erhielt er:  $PS_3Cu_3$ ,  $(PS_3)_2Fe_3$ ,  $PS_3Ag_3$ ,  $(PS_3)_2Cr_3$ ,  $(PS_3)_2Zn_3$ ,  $(PS_3)_2Hg_3$  und  $(PS_3)_2Al_3$ ; in die zweite Reihe die Thiopyrophosphate von der allgemeinen Formel:  $P_2S_7Me_4$ ; davon stellte er her das Cu-, Fe-, Ag-, Ni-, Cr-, Zn-, Cd-, Hg-, Al- und Pb-salz.

Außerdem erhielt Verf. noch merkwürdige Salze, die sich, wie es scheint, von einer Säure  $H_4PS_8$  ableiten, nämlich  $PS_8Cu_4$ ,  $PS_8Fe_4$ ,  $PS_8Ag_4$ ,  $PS_8Ni_4$ . Der Unterphosphorsäure entspricht eine Thiosäure, von der die Salze  $P_2S_6Ni_2$ ,  $P_2S_6Zn_2$ ,  $P_2S_6Cd_2$  und  $P_2S_6Cr_2$  sich ableiten, welche ebenfalls nach obiger Methode erhalten wurden.

J. H. Kastle und W. A. Beatty<sup>3)</sup> bewiesen calorimetrisch, daß die gelben Bromphosphorverbindungen, welche in organischen Flüssigkeiten mit rothgelber Farbe sich lösen, dabei theilweise unter Abscheidung von Brom zerfallen.

Die von Goldschmidt und Reinitzer behauptete Existenz des Phosphorsuboxydes  $P_4O$  wird von D. L. Chapman und F. A. Libbury<sup>4)</sup> in Abrede gestellt; bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid (oder weißem Phosphor) auf Zink, Magnesium oder Aluminium bei 100° konnten sie nur die Bildung von unreinem, rothem Phosphor constatiren.

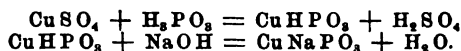
<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 102. — <sup>2)</sup> Ann. chim. 14, 388—432. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 392—398. — <sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 75, 978—978.

Dagegen beschreiben A. Michaelis und M. Pitsch<sup>1)</sup> ein Phosphorsuboxyd, welches sie durch Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge auf fein vertheilten, gelben Phosphor und Versetzen mit Salzsäure als grünlich gelben Niederschlag erhalten haben;  $P_4O$  wird von wässrigem, alkoholischem Alkali mit dunkelrother Farbe aufgenommen; beim Erwärmen entwickelt sich  $PH_3$  und  $H$ , während unterphosphorige Säure in Lösung geht.

H. N. Stokes<sup>2)</sup>, der schon früher die Tri- und Tetrametaphosphimsäure aus den zugehörigen Chlornitriden dargestellt hatte, beschreibt jetzt die Penta-, Hexa- und Heptametaphosphimsäure und ihre Salze. Die Heptasäure konnte er aus dem zugehörigen Chlornitrid nicht isoliren.

Die Metaphosphimsäuren sind als Laktame von Imidophosphorsäureamiden anzusehen, die Tetrasäure ist die beständigste, was der Verf. durch Anwendung der bekannten Baeyer'schen Spannungstheorie auf seine Formeln zu erklären sucht.

L. Vanino<sup>3)</sup> hat beobachtet, daß fast alle Schwermetallsalzlösungen nach dem Versetzen mit phosphoriger Säure auf Zugabe von Natronlauge im Ueberschuß keinen Niederschlag mehr geben, und erklärt diese Thatsache durch Bildung von löslichen Doppelsalzen im Sinne folgender Gleichung:



A. Gawalowski<sup>4)</sup> beschreibt eine neue Methode zur Darstellung von gefälltem Calciumtriphosphat aus Thomasmehl oder natürlichen Phosphoriten, die sich zum Großbetrieb eignet.

Arsen. A. P. Saunders<sup>5)</sup> beschreibt eine Vereinfachung der Janowski'schen Methode zur Darstellung von Arsenwasserstoff. Er stellt durch Erwärmen von Arsenik mit Natrium im Rohr bei beginnender Rothgluth Arsennatrium her und zersetzt dieses mit Salz- oder Schwefelsäure. Bei der Darstellung von Arsennatrium muß Arsenik im Ueberschuß vorhanden sein.

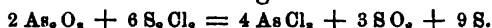
Die Darstellung und Eigenschaften der Arsenide des Sr, Ba und Li beschreibt P. Lebeau<sup>6)</sup>. Durch Reduction des Arsenates mittelst Kohle im elektrischen Ofen erhält man das Strontiumarsenid ( $As_2Sr_2$ ) als tief dunkel rothbraune Masse von krystallinischem Bruch; ähnlich sieht Baryumarsenid und Lithiumarsenid ( $AsLi_3$ ) aus. Diese Arsenide enthalten fast immer kleine Mengen Carbid und Kohlenstoff, von der Darstellung herrührend.

C. Hugot<sup>7)</sup> erhält durch Einwirkung von Kaliumammonium

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 337—339. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 20, 740—760. — <sup>3)</sup> Pharm. Centralbl. 40, 637—668. — <sup>4)</sup> Oesterr. Chem.-Ztg. 2, 412. — <sup>5)</sup> Chem. News 79, 66—67. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 129, 47—50. — <sup>7)</sup> Ibid. 129, 603—605.

im Ueberschufs auf Arsen eine ziegelrothe Verbindung von der Zusammensetzung  $K_3As \cdot NH_3$ , welche beim Erhitzen auf  $300^\circ$  im Vacuum unter Ammoniakabgabe in schwarzes  $AsK_3$  übergeht. Ist bei der Reaction Arsen im Ueberschufs vorhanden, so resultirt orangefarbenes  $As_4K_3 \cdot NH_3$ , welches bei etwa  $300^\circ$  ebenfalls Ammoniak abgiebt.

Arsentrioxyd (ebenso auch Antimon- und Wismuthoxyd) reagiren nach G. Goldo und E. Serra<sup>1)</sup> mit Chlorschwefel abschliesslich im Sinne der Gleichung



L. W. Mac Cay<sup>2)</sup> theilt zur Chemie der Sulfoxyarsensäure Folgendes mit:  $As_2S_3$  reagirt mit Alkalilaugen nach der Gleichung:



Bildung von Arsensäure (nach Angabe von Berzelius) konnte Verf. nie nachweisen. Aus obigem Gemisch konnte die Sulfoxyarsensäure mit Chlorstrontium gefällt werden, aus dem Filtrat als Baryumsalz die Disulfoxyarsensäure, welche durch Soda in das Natriumsalz übergeführt wurde. ( $Na_3AsO_3S + 10 H_2O$ .)

Auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure kann man Sulfoxyarsensäure erhalten, speciell das Natriumsalz von der Formel:  $Na_3AsO_3S + 12 H_2O$  wurde untersucht. Lösungen von freier Sulfoxyarsensäure erhält man am besten aus dem Baryumsalz durch Zufügen der berechneten Menge Schwefelsäure.

Antimon. Einige Beobachtungen über  $Sb_2S_3$  theilt O. Klenker<sup>3)</sup> mit: Fällt man fünfwerthiges Antimon mit Schwefelwasserstoff, gleichgültig aus welcher Lösung oder bei welcher Temperatur, so erhält man braune, rothe oder orange Niederschläge von nichthomogener Zusammensetzung, Gemische von Trisulfid, Pentasulfid und Schwefel. Antimonpentasulfid eignet sich also in keiner Weise zur quantitativen Bestimmung des Antimons. Durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf Lösungen von Kaliumsulfantimonit erhält Pouget<sup>4)</sup> zwei Verbindungen:  $Ag_3SbS_3$  und  $KAg_2SbS_3$ ; wie das Silbernitrat verhalten sich Zink-, Mangan- und Bleisalzösungen; aus concentrirten  $K_3SbS_3$  im Ueberschufs enthaltenden Lösungen fallen die jeweiligen Doppelsalze. Auch Eisen-, Nickel- und Kobaltsalze verhalten sich ähnlich, während Kupfersalze, ebenso die Quecksilbersalze, reducirt werden, letztere bis zu metallischem Quecksilber.

M. C. Harding<sup>5)</sup> hat sehr eingehende Versuche über das Verhalten von Schwermetallsalzen zu alkalischen Antimonoxydösungen angestellt.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 29, II, 355. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2471—2474. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 59, 353—433. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 129, 103—104. — <sup>5)</sup> Zeitachr. f. anorg. Chem. 20, 235—239.



Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Goldoxydulsalze und Quecksilbersalze geben Fällungen der betreffenden Metalloxydulse, denen meist Antimonoxyd beigemengt ist.

Eine verdünnte, wässrige Kupfersulfatlösung erzeugt eine Fällung von  $\text{CuSb}_2\text{O}_4$ , bestehend aus hellgrünen, in Salzsäure und Weinsäure löslichen Krystallen. Verdünnte Eisenchloridlösung liefert nach eintägigem Stehen einen röthlich gefärbten Niederschlag von geringer Beständigkeit. Zinnchlorür scheidet beim Erwärmen weißes Stannohydroxyd ab, welches sich sofort wieder löst und einem grauschwarzen Niederschlage Platz macht, der aus freiem Antimon und geringen Mengen von Zinn besteht. Unter bestimmten Bedingungen kann man schöne, glänzende Antimonspiegel erhalten.

J. B. Senderenz<sup>1)</sup> beschrieb eine neue, lösliche Antimonsäure und ihre Salze. Versetzt man Antimonchlorür mit dem doppelten Volumen concentrirter Salpetersäure und läßt die so erhaltene rothe, klare, ziemlich dicke Flüssigkeit an feuchter Luft stehen, oder verdünnt sie mit Wasser, so fällt ein Niederschlag von der Formel:  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , der über concentrirter Schwefelsäure 3 Mol. Wasser unter Bildung von Orthoantimonsäure verliert. Bei 100 bis 200° geht wieder 1 Mol. Wasser fort unter Bildung von „Pyroantimonsäure“; bei 300° erhält man die Metasäure  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche bei 400° in gelbes, beim Erhitzen dunkel werdendes Antimonsäureanhydrid,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , übergeht. Bei Rothgluth geht dieses unter Sauerstoffabgabe in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  über.

Das lufttrockene Antimonsäurehexahydrat ist unlöslich, frisch gefällt löst es sich dagegen nach recht langem Auswaschen in Wasser zu einer Colloidlösung, die bis zu 2,2 Proc.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  enthalten kann.

Aus dieser colloidalen Lösung fallen Mineralsäuren wieder Hydrate der Antimonsäure aus; beim Stehenlassen bildet sich ein Niederschlag von der Formel  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Titration mit Lauge und Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator ergaben, daß Metasäure,  $\text{HSbO}_3$ , in der Flüssigkeit enthalten ist. Dies wird bestätigt durch die Zusammensetzung der Schwermetallsalze, die durch Fällung der Lösung mit den betreffenden Acetalösungen entstehen und welche zum größten Theil die allgemeine Formel  $\text{MeSb}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  besitzen. Auf die etwas weit gehenden Schlüsse, betreffend die Existenz verschiedener Hydrate, die der Verf. aus der Beständigkeit der Salze zieht, sei hier nur hingewiesen.

Wismuth. L. Vanino<sup>2)</sup> erhielt colloidal gelöstes Wismuth durch Auflösen von Wismuthtartrat in Weinsäure und Kalilauge,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 21, 47—58. — <sup>2)</sup> Pharm. Centralbl. 40, 276.

Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit einer alkalischen Stannolösung. Das Präparat löst sich in Wasser mit brauner Farbe und verhält sich gegen den elektrischen Strom wie colloidale Goldlösung; es ist nur kurze Zeit beständig.

Einer Abhandlung von Schneider gegenüber, betreffend die Existenz des Wismuthoxyduls,  $\text{BiO}$ , bleiben Vanino und Treubert bei der Ansicht, daß die bekannte, durch alkalische Stannolösungen in Wismuthlösungen entstehende schwarze Fällung lediglich ein Gemenge von Metall und Oxyd ist<sup>1)</sup>.

Von Chr. Deichler<sup>2)</sup> liegt eine längere Abhandlung vor über die Chemie der Wismuthsäure. Derselbe behandelte eine Suspension von Wismuthoxyd in Kalilauge mit Chlor und erhielt dabei zuerst ein Gemenge von Tetroxyd und Trioxyd, aus dem sich durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure das Tetroxyd isoliren ließ. Nach Digeriren mit concentrirter Salpetersäure blieb  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Unter bestimmten Bedingungen kann man indessen auch durch Einleiten von Chlor Kaliumbismutat,  $\text{KBiO}_3$ , erhalten, das durch heisse, concentrirte Salpetersäure in scharlachrothe Wismuthsäure übergeführt wird. Läßt man die Salpetersäure zu lange einwirken, so wird wieder  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gebildet. Auch auf elektrolytischem Wege wurde aus einer Suspension von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in Kalilauge bei Gegenwart von Chlorkalium Kaliumbismutat erhalten. Aus dem auf diese Weise dargestellten Salze erhielt Verf. durch Behandeln mit Salpetersäure fast reine Wismuthsäure. Erhitzt man das Salz höher als  $120^\circ$ , so wird es zunächst schwarz, dann heller, bis bei etwa  $300^\circ$  ein gelblichweißer, sehr hygroskopischer Körper von der Zusammensetzung  $\text{Bi}_4\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  zurückbleibt. Beim Erwärmen freier Wismuthsäure geht die Farbe unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser durch Braun und Schwarz in Ziegelroth über. Oberhalb  $300^\circ$  nimmt das ziegelrothe Trioxyd seine gewöhnliche Farbe wieder an; man hat es also hier mit einer nur bei niederen Temperaturen beständigen allotropischen Modification zu thun.

Auch Persulfat wirkt auf eine Suspension von Wismuthoxyd in Kalilauge ein; es entsteht ein braunes, nicht einheitliches Product, das beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure wiederum Tetroxyd liefert.

Nach einer Mittheilung von R. F. Weinland und O. Lauenstein<sup>3)</sup> existirt in flusssäurer Lösung ein höheres Wismuthfluorid; doch ist dasselbe nicht zu isoliren. Wismuthsäure löst sich nämlich in sehr concentrirter Flusssäure farblos auf und läßt sich mit Wasser oder Aether unverändert wieder abscheiden. Wie die Wismuthsäure verhält sich auch ihr Kaliumsalz.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1072—1081. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 81—120. — <sup>3)</sup> Ibid. 20, 46—49.

### Familie V, Nebengruppe: V, Nb, Ta.

**Vanadium.** Nach Sh. Cowper-Coles<sup>1)</sup> erhält man metallisches Vanadium durch Elektrolyse einer salzsauren Lösung des Pentoxydes, die man am besten durch Ansäuern einer Natriumvanadatlösung herstellt. Das Metall entsteht in zusammenhängender, glänzender Schicht auf der Platinkathode; als Anode wird Kohle verwendet.

A. Piccini<sup>2)</sup> erhielt durch Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Vanadinsäureanhydrid eine violettblaue Flüssigkeit, die im Vacuum über Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{VdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  absetzte. Bei Gegenwart von Ammonsulfat in bestimmter Menge entstand auf dieselbe Weise ein Doppelsalz von der Formel:  $\text{VdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; auch das Kalidoppelsalz kann so dargestellt werden. Diese Salze lösen sich in Wasser je nach der Concentration mit gelber bis braungelber Farbe. Die Lösungen absorbiren begierig Sauerstoff.

A. Piccini und N. Brizzi<sup>3)</sup> erhielten Vanadintrichlorid,  $\text{VdCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , durch elektrolytische Reduction einer Lösung von Vanadinsäureanhydrid in concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grün; beim Abkühlen und Sättigen mit Salzsäure liefert sie Krystalle, die an der Luft zu einer braungelben Flüssigkeit zerfließen; auf Salzsäurezusatz wird die Farbe der Lösung wieder grün. Dieses Trichlorid, das mit 6 Mol. Wasser krystallisirt, hat energisch reducirende Eigenschaften. Silbernitratlösung wird unter Bildung eines Gemisches von Chlorsilber und Silber gefällt; beim Erhitzen auf  $100^\circ$  zersetzt sich das Salz. Das entsprechende Bromid und Jodid ist auf analoge Weise zu erhalten, beide Körper sind dem Chlorid sehr ähnlich.

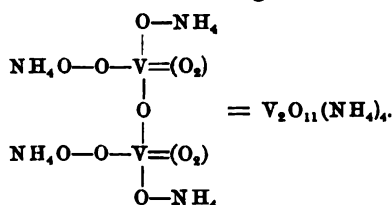
Reducirt man eine oxalsaure Lösung von Vanadinsäure durch Elektrolyse und fügt zu der braunen Flüssigkeit Ammonoxalat und etwas Wasser, so erhält man beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ammoniakentwicklung eine smaragdgrüne Lösung, aus welcher sich beim Eindampfen im Vacuum eine Verbindung von der Zusammensetzung:  $\text{Vd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  abscheidet. Auch dieses Oxalat besitzt stark reducirende Eigenschaften; das Kaliumdoppelsalz erhält man auf dieselbe Weise.

Die beschriebenen Vanadinsalze sind wirkliche Doppelsalze, während die entsprechenden Chromverbindungen bekanntlich Salze complexer Säuren sind.

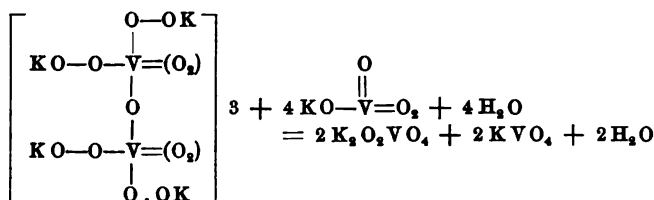
P. Melikoff und L. Pissarjewski<sup>4)</sup> beschreiben eine Pyro-

<sup>1)</sup> Inst. of Mining and Metallurgy; Chem. News 79, 147—148. —  
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 204—207. — <sup>3)</sup> Ibid. 19, 394—404. — <sup>4)</sup> Ibid. 19, 405—416.

pervanadinsäure und verschiedene Salze derselben. Das Ammoniumsalz entsteht durch Eintragen von verdünntem Ammoniak in eine Lösung von Ammoniummetavanadat in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd bis zur Gelbfärbung. Das Salz wird durch Alkohol aus der Lösung abgeschieden, es ist von gelber Farbe und zersetzt sich nach einigen Stunden unter Sauerstoffverlust. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ozonhaltigen Sauerstoff, verdünnte Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd. Die Analyse ergab die Formel:  $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ; die Constitution ist folgende:

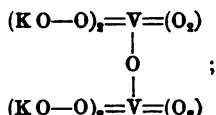


Das Kaliumsalz ist complicirter zusammengesetzt und hat folgende Constitution:



zusammengezogen:  $\text{K}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{58}$ .

Dasselbe wird wie das Ammoniumsalz erhalten und ist ebenfalls sehr unbeständig. Aus einer stark alkalischen und viel Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösung dieses Salzes fällt Alkohol bei 0° einen einfacheren Körper von der Formel:



hier sind alle Wasserstoffatome der OH-Gruppe durch [KO] ersetzt.

Oberhalb 0° entsteht ein Salz von etwas kleinerem Sauerstoffgehalte.

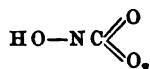
Im Anschluß an diese Untersuchungen erörtern die Verff. noch die Existenzmöglichkeit einer Orthopervanadinsäure, die nur unter 0° beständig ist. Alle Pervanadate enthalten, wie man sieht, den Sauerstoff in der „Ozoform“.

A. Cioci<sup>1)</sup> berichtet über Sulfoeyandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetallen. Das Kaliumsalz  $\text{Vd}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{KSCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurde erhalten durch Reduction einer Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure auf elektrolytischem Wege und Eindampfen der grünen Lösung mit der berechneten Menge Rhodankalium.

Das so erhaltene Product besteht aus rothen Krystallen mit wechselnden Oberflächenfarben; die wässrige Lösung ist anfangs braunroth, wird aber nach einiger Zeit grün. Ammoniak, Alkalihydroxyd und Schwefelammonium fällen  $\text{Vd}(\text{OH})_3$ . Mit Kupfersulfat fällt ein schwarzer, mit Mercuronitrat ein grauer Niederschlag, welche sich beide bald weiß färben. Auf Zusatz von Silberlösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der durch Violett in Grau übergeht und mit Ammoniak schwarz wird.

Darstellung und Verhalten des dunkelgrünen Ammoniumsalzes ( $\text{Vd}(\text{SSN})_3 \cdot 3 \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) ist dem Kaliumsalz analog. Das reine hygroskopische Natriumsalz von der Zusammensetzung:  $\text{Vd}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{NaSCN} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  erhält man auf dieselbe Weise. Es ist dem von Roesler beschriebenen Natriumchromsulfoeyanat, auch was den Wassergehalt anlangt, analog; denn letzteres krystallisirt, wie Verf. nachgewiesen, nicht mit 7, sondern ebenfalls mit 12 Aequ. Zwischen der Chrom- und Vanadinverbindung existirt nur der Unterschied, daß erstere sich in wässriger Lösung wie ein complexes Salz, letztere wie ein Doppelsalz verhält.

Niob. Ueber die Chemie der Uebarniob- und Uebertantalsäure und ihre Salze liegen Mittheilungen vor von P. Melikoff und L. Pissarjewski<sup>2)</sup>. Die Uebarniobsäure,  $\text{NbO}_4\text{H} + n \text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ozonhaltigen Sauerstoff. Die Uebarniobsäure hat folgende Constitution:



Das Kaliumsalz hat die Formel:  $\text{K}_4\text{NC}_2\text{O}_{11} + 3 \text{Aq}$ . Es wurde erhalten durch Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumniobat mit Wasserstoffsperoxyd und Fällen mit Alkohol. Die wässrige Lösung des Salzes ist unbeständig. Die Constitution der Uebarniobsäure und ihrer Salze ist analog derjenigen der Uebervanadinsäure.

Tantal. Uebertantalsäure,  $\text{HTaO}_4 + n \text{H}_2\text{O}$ , und ihre Salze gleichen in Darstellung und Eigenschaften der Uebarniobsäure.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 308—317. — <sup>2)</sup> Ibid. 20, 340—351.

**Familie VI, Hauptgruppe: O, S, Se, Te.**

Aus dem Verhältniß der Dichten von Wasserstoff, Sauerstoff und Knallgas, sowie der bei letzterem beobachteten Druckvermehrung von 0,19 mm Hg berechnet A. Leduc<sup>1)</sup> das Verhältniß der Atomgewichte beider Elemente zu 15,878, was sehr genau mit dem gewichtsanalytisch gefundenen Werthe 15,88 übereinstimmt.

Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons liegen Arbeiten vor von Ladenburg, Groeger und Staedel.

A. Ladenburg<sup>2)</sup> berechnet die Dichte des Ozons neuerdings zu 1,469. Einer Beanstandung dieser Zahl von W. Staedel und M. Groeger<sup>3)</sup> gegenüber erhält er seine Berechnung aufrecht.

In einer Reihe von Arbeiten über Activirung des Sauerstoffs weisen C. Engler und J. Weifsberg<sup>4)</sup> im Anschluß an die Resultate früherer Beobachtungen nach, daß der „activirte“ Sauerstoff des Terpentinöls chemisch gebunden, aber leicht abspaltbar ist; es wird der Nachweis gebracht, daß keine Lösungen, weder von Ozonmolekeln, noch von Sauerstoffatomen, noch auch von Wasserstoffsuperoxyd vorliegen.

In einer anderen Abhandlung von denselben Autoren wird auch die activirende Wirkung des Triäthylphosphins auf Zwischenbildung eines Superoxyds zurückgeführt.

Nach einer Berechnung von G. Stoney<sup>5)</sup> beträgt die Menge des über 1 qcm Erdoberfläche vertheilten Sauerstoffs 234,5 g; dieselbe Menge Sauerstoff ist in einer 264 cm tiefen Wasserschicht und in einer noch weniger tiefen Schicht der festen Erdoberfläche enthalten. Die Sauerstoffmenge in der festen Erdrinde ist annähernd zehntausendmal so groß als die Sauerstoffmenge in der Atmosphäre.

Schwefel. F. W. Küster<sup>6)</sup> fand, im Gegensatz zu Gernez, daß die beim Erhitzen des Schwefels über den Schmelzpunkt (auf 141 bis 440°) entstehende, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification immer in derselben Menge sich bildet, unabhängig von der Dauer des Erhitzens und der dabei angewendeten Temperatur.

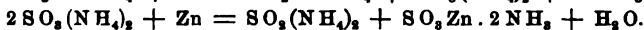
S. D. Gloss<sup>7)</sup> bestimmte das Molekulargewicht von drei Schwefelmodificationen in Naphtalin und Phosphor nach der Gefrierpunktmethode und fand annähernd dieselben Werthe, 271 bis 293. Die Lösungen der verschiedenen Modificationen sind demnach identisch, was vorauszusehen war.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 1158—1159. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2830—2831; 32, 221—222. — <sup>3)</sup> Ibid. 31, 3143—3144, 3174—3176. — <sup>4)</sup> Ibid. 31, 3046—3055, 3055—3059. — <sup>5)</sup> Philos. Mag. 47, 565—566. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 365—370. — <sup>7)</sup> The Journ. of phys. Chem. 2, 421—426.

H. T. Barnes<sup>1)</sup> berechnet das Molekulargewicht des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels zu 128, und glaubt daraus schließen zu müssen, daß die Molekulargröße keineswegs S<sub>8</sub>, sondern S<sub>4</sub> oder ein Multiplum davon ist.

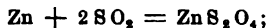
Von A. Mourlot<sup>2)</sup> liegen Untersuchungen vor über die Metallsulfide, welche er durch Reduction der Sulfate im elektrischen Ofen darstellte. Vom Lithium, den Erdalkalimetallen und vom Magnesium wurden so die Schwefelverbindungen in krystallisirter Form erhalten. Aus den Versuchen mit Schwermetallen ergab sich, daß von den dimorphen Sulfiden des Zinks, Cadmiums, Mangans, Bleies und Antimons die stabileren Formen wirklich durch den Würtzit, Greenockit, Alabandin, Galenit und Stilbit repräsentirt werden.

Nach M. Prud'homme<sup>3)</sup> erhält man durch Behandeln einer mit Ammoniak gesättigten Ammoniumsulfidlösung mit Zink unter Kühlen mit Wasser einen weißen Niederschlag von der Zusammensetzung ZnSO<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub>, während Ammoniumhydrosulfit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> in Lösung geht. Behandelt man saures Ammoniumsulfid mit Zink behufs Darstellung von Ammoniumdihydrosulfit, so finden folgende Reactionen statt:

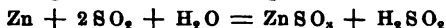


Es entsteht also ein Gemenge von primärem und secundärem Salz.

Ebenfalls zur Chemie der hydroschwefligen Säure berichtet A. Nabl<sup>4)</sup>, daß die Bildung im Sinne der von Bernthsen aufgestellten Gleichung stattfindet:



die Schützenberger'sche Gleichung:

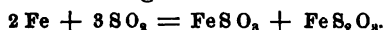


also zu verwerfen sei.

A. Lange<sup>5)</sup> publicirt zwei Arbeiten über einige Eigenschaften der verflüssigten, schwefligen Säure: 1. In tabellarischer Anordnung giebt er seine Messungen über Dichte, Volumänderung und mittlere Ausdehnungscoefficienten des Schwefeldioxydes bei Temperaturen von -50 bis +100°; ferner wurden die Compressionscoefficienten bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bestimmt. Zum Schluß wird noch über die chemische Einwirkung des Schwefeldioxydes auf Eisen berichtet, es hat sich ergeben, daß reine, absolut wasserfreie, schweflige Säure das Eisen bei Temperaturen bis 100° nur ganz wenig angreift, bei geringem

<sup>1)</sup> The Journ. of phys. Chem. 3, 156—159. — <sup>2)</sup> Ann. chim. 17, 510—574. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 21, 328—328. — <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 20, 679—684. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 300—305.

Wassergehalte aber schon ziemlich bedeutend auf dasselbe einwirkt im Sinne der Gleichung:

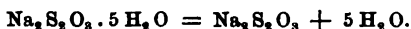


Daraus folgt für den Betrieb von Eismaschinen nach dem Schwefeldioxydsystem, daß nur völlig wasserfreies Schwefeldioxyd anzuwenden ist.

J. Krutwig und A. Dernoncourt<sup>1)</sup> haben ihre Studien über die Bildung von Natriumsulfat aus Kochsalz, Schwefeldioxyd und Luft bei Gegenwart von Metalloxyden, die als Sauerstoffüberträger dienen, fortgesetzt. Sie wandten Eisenoxyd und Kupferoxyd an und fanden durch eine Reihe von Versuchen, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ein viel weniger guter Sauerstoffüberträger ist, als Kupferoxyd. Die höchste Ausbeute an Natriumsulfat erzielten sie in beiden Fällen bei circa 500°.

Untersuchungen von R. H. Adie<sup>2)</sup> zeigen, daß Schwefelsäure mit den meisten Elementen schweflige Säure und Wasserstoff entwickelt und daß die jeweilige Zersetzungstemperatur in umgekehrtem Verhältniß der Atomgewichte steht.

F. W. Küster und A. Thiel<sup>3)</sup> fanden, daß beim Schmelzen von krystallisiertem Natriumthiosulfat Zerfall in die Componenten eintritt:



R. W. Tunnel und E. F. Smith<sup>4)</sup> versuchten aus einem Gemenge von Sulfaten, Selenaten und Telluraten die Selensäure und die Tellursäure mit Salzsäuregas von der Schwefelsäure zu trennen, doch wurden immer wechselnde Mengen von Schwefelsäure mit ausgetrieben. Auch beim Erhitzen eines reinen Sulfates mit Salzsäuregas wird ein Theil der Schwefelsäure verdrängt; nach Ansicht der Verff. ist diese Erscheinung der Massenwirkung zuzuschreiben. Trägt man in geschmolzenen Schwefel bei etwa 115 bis 120° Jod ein, so entsteht nach Prumier<sup>5)</sup> keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung, der man mit Thiosulfatlösung das Jod wieder entziehen kann. Jodschwefel erhält man aus den Componenten erst bei 200° in Form einer gelbrothen Masse. Den jodirten Schwefel, d. h. die Lösung, empfiehlt der Verf. zu medicinischen Zwecken.

Selen. C. Hugot<sup>6)</sup> beschreibt Einwirkungsproducte von Natrium- und Kaliumammonium auf elementares Selen in überschüssigem, flüssigem Ammoniak. Hält man das Alkaliammonium dem Selen gegenüber im Ueberschuß, so bilden sich amorphe,

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim., Pays-Bas 17, 349—358. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 132—133. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 401—404. — <sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 929—932. — <sup>5)</sup> Journ. pharm. chim. 9, 421—424. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 129, 299—302.



mattweiße Niederschläge von  $\text{Na}_2\text{Se}$  und  $\text{K}_2\text{Se}$ , die sich in luftfreiem Wasser farblos auflösen, bei Luftzutritt aber Selen in Form eines rothen Pulvers abscheiden; ist Selen im Ueberschuss vorhanden, so bilden sich Selenide von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Se}_4$  und  $\text{K}_2\text{Se}_4$ , welche bei  $-25^\circ$  mit dem überschüssigen  $\text{NH}_3$  eine dicke, braune Flüssigkeit bilden, welche allmählich sämtliches Ammoniak verliert. Es hinterbleiben dann krystallinische, braune Körper, die sich in Wasser violett auflösen, an der Luft Selen ausscheiden und auf Säurezusatz Selenwasserstoff entwickeln.

**Tellur.** Nach V. Lenher<sup>1)</sup> erhält man metallisches Tellur aus elektrolytischem Kupferschlamm am bequemsten folgendermaßen: das Rohproduct wird mit concentrirter Salzsäure extrahirt, die Lösung mit schwefeliger Säure gefällt und der getrocknete und gepulverte Niederschlag mit Cyankalium geschmolzen. Nach dem Lösen und Filtriren wird sodann das Tellur durch Einleiten eines Luftstromes gefällt. Es scheidet sich dann die metallische Modification ab, die im Chlorstrom verbrannt und als Chlorid destillirt wird. Durch Königswasser erhält man daraus Telluroxyd. Dieses reagirt mit metallischem Magnesium und Aluminium überaus heftig. Die alkalische Lösung scheidet durch Kochen mit reducirenden Zuckerarten sehr reines Tellur ab.

Im Anschluß an eine, beim Selen mitgetheilte Arbeit beschreibt C. Hugot<sup>2)</sup> unter den oben erwähnten Bedingungen erhaltene Telluride  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$  und  $\text{Na}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Te}_3$ . Ueber das Verhalten dieser Producte vergleiche das über die Selenide Gesagte.

Ein neues Tellurid des Arsens beschreiben E. C. Szarvasi und C. Messinger<sup>3)</sup>. Es hat die Formel  $\text{As}_3\text{Te}_3$  und wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von 8 As und 3 Te unter Druck.

### Familie VI, Nebengruppe: Cr, Mo, W, U.

Ueber die Chemie der Elemente dieser Gruppe liegt auch in diesem Jahre eine ganze Reihe von Abhandlungen vor.

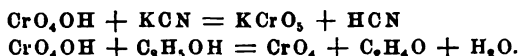
**Chrom.** Hittorf<sup>4)</sup> bringt weitere Mittheilungen über das active und inactive Chrom. Der active Zustand entsteht durch Erhitzen des Metalles in verdünnten Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure oder Oxalsäure und bleibt ziemlich lange Zeit, auch wenn man die Lösung abkühlt. Die elektromotorische Kraft des activen Chroms in verdünnten Säuren beträgt gegen Platin in Chromsäure 1,8 Volt, während das inactive Chrom nur eine solche von 0,3 Volt hat.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 347—351. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 388—390. — <sup>3)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 123—124. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 6—10.

Zwischen dem activen und dem inactiven Zustande des Chroms werden zahlreiche Zwischenstufen beobachtet. G. Chesneau<sup>1)</sup> studirte die Einwirkung des Stickoxyds auf die Salze des Chromoxyduls; seine Chromosalzlösungen schützte er vor Oxydation durch den Luftsauerstoff durch Ueberschichten mit Petroleum. Beim Einleiten von reinem, trockenem Stickoxyd in eine Chromchlorürlösung fand eine Absorption des Gases statt und es entstand ein Additionsproduct,  $(\text{CrCl}_2)_3 \cdot \text{NO}$ , die blaue Farbe der Flüssigkeit geht dabei in eine dunkelrothe über, die bei gewöhnlicher Temperatur in ein bis zwei Stunden, in der Siedehitze augenblicklich, in Grünlichbraun umschlägt. Darin unterscheidet sich also die stickoxydhaltige Chromolösung von der Ferrolösung, deren braune Farbe beständig ist; auch giebt die Eisenlösung beim Erhitzen oder im Vacuum sämmtliches Stickoxyd ab, während die Chromolösung unter diesen Bedingungen dasselbe gelöst hält. Merkwürdigerweise geben die Lösungen mit siedender Fehling'scher Lösung Ammoniak oder Hydroxylamin, und zwar entsteht das letztere aus Flüssigkeiten, die schnell in der Kälte mit Stickoxyd gesättigt worden waren.

P. Rohland<sup>2)</sup> macht einige Mittheilungen über die Umwandlung des violetten Chromichlorids in das grüne durch Zusatz einer stark verdünnten Chromchlorürlösung. Dieselbe beruht nicht auf einem Reductionsvorgang, sondern auf einer Contactwirkung.

O. F. Wiede<sup>3)</sup> berichtet über Darstellung und Verhalten des Chromtetroxydcyankaliums, das durch Erwärmen von krystallisirtem Chromtetroxydammoniak mit Cyankalium und Wasser auf 60° erhalten wurde; die braunrothe Lösung wird mit Alkohol gefällt. Dabei scheidet sich ein braunrothes Oel ab, in welchem sich nach ein bis zwei Tagen Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{KCN}$  bilden. Die Verbindung ist sehr explosiv. Verdünnte Schwefelsäure färbt die wässrige Lösung in der Kälte dunkelviolett, in der Wärme wirkt sie zersetzend. Beim Versetzen mit Aether nimmt dieser ebenfalls eine violette Färbung an, die von der ätherlöslichen Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure herrührt. Als Verfasser versuchte,  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{KCN}$  aus Ueberchromsäure und Cyankalium herzustellen, erhielt er hauptsächlich das von ihm schon früher dargestellte Kaliumsalz der Ueberchromsäure, neben wenig Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure, welche sich aber nur bei Gegenwart von Alkohol bildet. Den Verlauf der Reaction könnte man etwa so formuliren:



<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 100—103. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 37—42. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 378—387.

Chas. L. Reese<sup>1)</sup> beobachtete, daß Wasserstoff in Abwesenheit von katalytisch wirkenden Stoffen Chromsäure in gesättigter, wässriger Lösung erst bei 50° langsam reducirt; bei 40° findet keine Einwirkung statt. Elektrolytischer Wasserstoff greift Lösungen von reiner Chromsäure oder von Chromaten erst nach Zusatz von Schwefelsäure, Kaliumsulfat oder Chromsulfat an.

Molybdän. M. Guichard<sup>2)</sup> berichtet über die Einwirkung von Molybdänsäureanhydrid auf Ammoniummolybdat und über die Analyse von geschmolzenem Molybdänsäureanhydrit. Er erhielt nur reines krystallisiertes Molybdändioxyd, woraus er folgert, daß zwischen den Oxyden  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  keine Zwischenglieder existiren.

G. Marchetti<sup>3)</sup> stellt blaues Molybdänoxid dar durch elektrolitische Reduction einer salzsauren Lösung von Molybdänsäure; dabei tritt Grünfärbung ein, die bald in intensives Blau übergeht. Nach etwa zwei bis drei Stunden bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{Mo}_3\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Clarence Ebaugh und E. F. Smith<sup>4)</sup> versuchten die Molybdänsäure und unterphosphorige Säure in der Weise zu titriren, daß sie letztere mit Ammonmolybdat und Schwefelsäure versetzten und die Reductionsproducte der Molybdänsäure in der Kälte mit Permanganat bestimmten; aber zur quantitativen Bestimmung läßt sich diese Methode nicht anwenden.

Wolfram. Ueber die Darstellung von krystallisiertem Wolfram durch Elektrolyse berichtet L. A. Hallopau<sup>5)</sup>. Dasselbe wurde erhalten aus geschmolzenem Lithiumparawolframat unter Anwendung von Platinelektroden. Bei Anwendung eines Stromes von 2,6 Amp. und 15 Volt kann man es in stahlgrauen, 4 mm langen Krystallen von 99,64 Proc. Wolfram erhalten.

Metallisches, zum Regulus zusammengeschmolzenes Wolfram erhielt R. Stavenhagen<sup>6)</sup> durch Reduction von Wolframsäure mit Aluminium und Verbrennen von Aluminiumplättchen mit Hülfe des Sauerstoffgebläses auf der Schmelze.

Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs wurden ausgeführt von G. E. Thomas<sup>7)</sup> und W. L. Hardin<sup>8)</sup>, ersterer giebt als Mittel von sieben Versuchen das Atomgewicht 184,722 an ( $\text{O} = 16$ ) bei einer höchsten Abweichung von 0,695; Hardin bestimmte es durch Oxydation des Metalles in reinem Sauerstoff und fand Werthe zwischen 184,1 und 184,8.

---

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 158—164. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 722—725. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 391—393. — <sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 384—386. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 127, 755—756; Bull. soc. chim. Paris 21, 266—269. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1513—1516. — <sup>7)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 373—381. — <sup>8)</sup> Ibid. 21, 1007—1027.

Beide Verfasser fanden, daß die nach verschiedenen Methoden ermittelten Atomgewichte des Wolframs nicht unerheblich von einander abweichen. So erhielt Thomas durch Reduction des Oxyds zu Metall eine andere Zahl, wie aus der Oxydation des Metalls zu Oxyd; Hardin, im Verein mit E. F. Smith, der außer der oben erwähnten Oxydationsmethode noch eine Bestimmung des Krystallwassers, des Baryums und der Wolframsäure im Baryummetawolframat vornahm, fand dasselbe.

Delépine und Hallopau<sup>1)</sup> fanden für die Oxydationswärme des Wolframs bei der Fixirung eines jeden O-Atoms eine Wärmeentwicklung von 65,4 Cal.; dieselbe beträgt also für  $\text{WoO}_3$  193,3 Cal. (const. Druck), 195,41 Cal. (const. Volumen).

E. Smith<sup>2)</sup> theilt im Verein mit vier Mitarbeitern Folgendes über Wolframverbindungen mit:

1. Läßt man Chlorschwefel auf Wolframsäure einwirken, so erhält man nach Entfernen eines gelben Nebenproductes ein rothes Oxychlorid von der Formel:  $\text{WoOCl}_4$ . Auf metallisches Wolfram wirkt Chlorschwefel allein nicht ein, ist aber gasförmiges Chlor vorhanden, so bildet sich stahlblaues Hexachlorid.

2. Versuche, nach der Methode von Riche und Cahours  $\text{W}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  zu erhalten, ergaben nur ein Gemisch von Wolfram, Kohle und Jodmethyl. Auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Wolframhexachlorid, oder Jodmethyl auf metallisches Wolfram konnte obige Verbindung nicht erhalten werden.

3. Versuche zur Darstellung von Wolframsäureester durch Einwirken von Isobutylalkohol auf  $\text{WoOCl}_4$  scheinen zu beweisen, daß ein solcher existirt, doch konnte er noch nicht isolirt werden.

E. Defacqz<sup>3)</sup> erhielt Wolframchlorobromid,  $\text{WoCl}_6 \cdot 3 \text{WoBr}_6$ , aus  $\text{WoCl}_6$  und Bromwasserstoff bei 60 bis 70°. Der Körper ist olivgrün und löst sich in absolutem Alkohol mit ponceaurother Farbe; an der Luft zersetzt es sich, ebenso bei der Einwirkung von Wasser. Bei 15° erhält man ein Product von der Zusammensetzung:  $\text{WoCl}_6 \cdot \text{WoBr}_6$ , welches ähnliche Eigenschaften hat, wie das beschriebene Chlorobromid.

Weiter folgen Mittheilungen über eine neue Darstellungsmethode und Eigenschaften des Wolframpentabromids; dasselbe wurde erhalten durch Erhitzen des Hexachlorids im Bromwasserstoffstrom auf 300°. Es bildet eine krystallinische, hygroscopische Substanz, welche an der Luft raucht und in Chlorkohlenstoff löslich ist. Luftsauerstoff oxydirt energisch; bei der Einwirkung von Wasser entsteht ein blaues Oxyd, mit Schwefel oder Phosphor

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 600—603. — <sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 1007—1027. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 515—517; 128, 609—611, 1232—1234.

bildet sich leicht Sulfid bezw. Phosphid. Im Kohlensäurestrom ist Wolframpentabromid unzersetzt flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, verdünnte giebt ein blaues Oxyd. Wolframdisulfid wurde erhalten durch Erhitzen von Hexachlorid in Schwefelwasserstoff auf 375 bis 550° oder durch Erhitzen eines Gemisches von 138 Thln. Calciumcarbonat, 558 Thln. Schwefel und 464 Thln. Wolframtrioxyd im Perrot'schen Ofen auf Rothgluth. Im ersten Falle erhält man das Disulfid in schwarzen Schuppen, im anderen in Krystallen. An der Luft erhitzt verbrennt das Disulfid, bei Luftabschluss hält es sehr hohe Temperaturen aus; im elektrischen Ofen verliert es S, ohne zu schmelzen; Wasserstoff wirkt erst bei 800° reducirend ein.

L. A. Hallopau<sup>1)</sup> erhielt durch Reduction des Kaliumparawolframat mit Zinn dunkelblaue, prismatische Krystalle von der Formel  $K_2O \cdot WoO_3 + WoO_3 \cdot 3 WoO_3$ .

Uran. Ueber Uranverbindungen berichten J. Aloy und K. Dittrich<sup>2)</sup>. Ersterer stellte nach der Moissan'schen Methode die Doppelsalze  $UCl_4 \cdot 2 KCl$  und  $UCl_4 \cdot 2 LiCl$  dar; ebenso erhielt er Doppelverbindungen mit den Erdalkalichloriden, welche etwas dunkler grün gefärbt sind, als die betreffenden Alkaliverbindungen. Die zugehörigen Bromide sind in Darstellung und Verhalten den Chloriden analog.

K. Dittrich<sup>3)</sup> bestimmte die Leitfähigkeit von Uranylsalzen mit starken und schwachen Säuren und fand für die Salze von starken Säuren bedeutend grössere Werthe, als für die der Salze mit schwachen Säuren. Es sind demnach die Salze mit schwachen Säuren in wässriger Lösung sehr wenig dissociirt und bilden Doppelmoleküle und complexe Ionen. So beobachtete Verfasser ein complexes uranyloxalsaures Natrium von der Formel:  $Na_2 UO_2(C_2O_4)_2$ .

### Familie VII, Hauptgruppe: F, Cl, Br, J.

Fluor. Einen zur Darstellung des Fluors durch Elektrolyse geeigneten Apparat aus Kupfer beschreibt Moissan<sup>4)</sup>, welcher mit einem Strom von 50 Volt und 15 Amp. 5 Liter pro Stunde liefert. Eine Reihe von Salzen, die an Stelle von Sauerstoff resp. Hydroxyl Fluor enthalten, sind von R. F. Weinland<sup>5)</sup> und seinen Schülern dargestellt worden. Zunächst seien hier erwähnt die interessanten Fluormanganite, von denen speciell das Kaliumsalz,  $K_2MnF_6$  — ein in goldgelben, sechsseitigen Täfelchen krystallisirendes Salz — näher untersucht wurde. Von der Fluorjodsäure,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. Paris 21, 266—267, 267—269. — <sup>2)</sup> Ibid. 21, 264—266. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 449—490. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 128, 1543—1545. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 80 und 40; 21, 43.

$\text{HJO}_2\text{Fl}_2$ , deren Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz schon früher beschrieben worden sind, wurde eine Reihe von neuen Salzen dargestellt und krystallographisch untersucht. Ebenso wurden die Untersuchungen über Fluorphosphate und Fluorsulfate vervollständigt; neu dargestellt eine Anzahl von Fluorselenaten und Fluortelluraten, von denen die ersteren der allgemeinen Formel  $\text{Me}_3\text{HSe}_2\text{O}_7\text{Fl}_2$ , die letzteren  $\text{Te}(\text{OH})_2\text{Fl}_2(\text{OMe})_2$  entsprechen. Diese Salze werden erhalten durch Eindunsten von Lösungen der entsprechenden Sauerstoffsalze in concentrirter (40 proc.) Flusssäure.

Auch von den Dithionaten können fluorhaltige Abkömmlinge auf analoge Weise erhalten werden; von diesen sei das Kaliumsalz,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{Fl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , erwähnt, das in schönen Krystallen aus Kaliumdithionatlösung in Flusssäure sich abscheidet.

Chlor. A. A. Jakowkin<sup>1)</sup> theilt Beobachtungen mit über die Hydrolyse des Chlors zur Entscheidung der Frage nach den Producten der Wechselwirkung von Chlor und Wasser im Dunkeln. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes kann man die Reaction der Hydrolyse formuliren:  $\text{Cl}_2\text{Aq} = (\text{HCl} + \text{HClO})\text{Aq}$ , nach den neueren Ansichten über den Zustand der gelösten Stoffe:  $\text{Cl}_2\text{Aq} = (\overset{+}{\text{Cl}} + \overset{+}{\text{H}} + \text{HClO})\text{Aq}$ . Verfasser hält die zweite Formulirung für die richtige, unterchlorige Säure ist kaum dissociirt.

Die angewendeten Methoden zur Entscheidung der Frage waren: Bestimmung des Vertheilungscoëfficienten von Chlor zwischen Wasser und Chlorkohlenstoff, der Absorption von Wasser bei höherer Temperatur und der elektrolytischen Leitfähigkeit von Lösungen von Chlor in Wasser.

H. Baubigny<sup>2)</sup> beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung von Spuren von Brom aus Chloriden; er verfährt dabei so, daß er eine große Menge des bromhaltigen Chlorids in der Kälte mit sehr concentrirter Kupfersulfatlösung versetzt und dann mit Kaliumpermanganat behandelt. Es wird dabei allerdings auch etwas Chlor in Freiheit gesetzt, doch erhält man beim Behandeln dieses Gemisches, nach einer vom Verfasser schon früher beschriebenen Methode, leicht die richtigen Werthe für Brom.

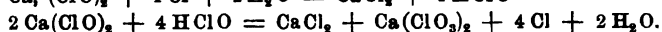
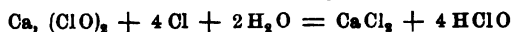
M. Muspratt und E. Smith<sup>3)</sup> stellten hoch concentrirte Hypochloritlösungen her durch Einleiten von Chlor in 50 proc. Aetznatronlösungen. Die Temperatur darf dabei 27° nicht übersteigen und Natron muß immer im Ueberschuß vorhanden sein; das sich bildende Chlornatrium scheidet sich sofort ab. Auf diese Weise erhielten Verfasser Lösungen, die in 100 ccm bis zu 49,2 g disponibles Chlor enthielten, welche aber auf die Dauer nicht

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 618—657. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 128, 1160—1163. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 1096—1100; 18, 210—212.

haltbar sind. Aus einer solchen Lösung konnten Natriumhypochloritkrystalle isolirt werden, sie entsprachen der Formel  $\text{NaClO} + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

In einer späteren Abhandlung weisen Verfasser nach, daß ein Ueberschuß von freiem Aetznatron in Hypochloridlösungen die Haltbarkeit verlängert, da es die Bildung von freier unterchloriger Säure verhindert. Demgegenüber macht J. Thomsen<sup>1)</sup> geltend, daß eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure, ebenso gut wie eine solche, die Aetznatron im Ueberschuß enthält, mehrere Tage haltbar ist, und nur ein Ueberschuß von Säure die rasche Zersetzung bedingt.

F. Foerster und F. Jorre<sup>2)</sup> constatiren, daß in den verbreitetsten Lehrbüchern noch oft ganz falsche Angaben über die Beziehungen der unterchlorigsauren Salze zu den chloresäuren zu lesen sind, obwohl diese schon von Gay-Lussac und später von Lunge und Landolt richtig formulirt wurden. Die Lunge- und Landolt'schen Gleichungen, welche die Verfasser nochmals durch eigene Versuche auf ihre Richtigkeit prüften, sind folgende:



Es wird also beim Einleiten von Chlor in kalte Alkalilauge zuerst Hypochlorit gebildet, welches durch überschüssiges Chlor theilweise in Chlorid und unterchlorige Säure verwandelt wird, diese unterchlorige Säure bewirkt erst die Bildung von Chlorat.

Zur Darstellung von chlor-, brom- und jodsauren Alkalien auf elektrolytischem Wege empfiehlt E. Müller<sup>3)</sup> einen Zusatz von Kaliumchromat; die Umwandlung des Hypochlorids in Chlorat wird dadurch beschleunigt und die Stromausbeute erhöht.

Brom. L. W. Winkler<sup>4)</sup> stellte Versuche an über die Löslichkeit des Broms in Wasser und fand, daß das flüssige Brom in Wasser unlöslich sei und daß nur der Dampf desselben aufgenommen werde. Zur Berechnung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen wurden Tabellen, sowie eine Formel mitgetheilt.

Jod. Der Jodgehalt der Meeresluft ist nach A. Gautier<sup>5)</sup> dreizehnmal so groß als derjenige der Stadtluft, nämlich 0,0167 mg, gegen 0,0013 mg in 1000 Liter. Verfasser glaubt annehmen zu können, daß das in der Luft enthaltene Jod maritimen Ursprungs sei.

J. Dewar<sup>6)</sup> verdampfte Jod in einem Vacuumgefäß unter Kühlung durch flüssige Luft bei  $-180$  bis  $190^\circ$ ; dabei stellte sich heraus, daß der so erhaltene Joddampf viel weniger intensiv ge-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 59, 244—246. — <sup>2)</sup> Ibid. 59, 53—101. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. elektr. Chem. 5, 469—473. — <sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 23, 687—689. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 128, 643—649. — <sup>6)</sup> Proc. Chem. Soc. 1898—1899, Nr. 200, p. 241—245.

färbt ist, als der in Luft oder in einem anderen Gas erhaltene. Die verschiedene Färbung des gesättigten Joddampfes läßt auf einen grossen Unterschied in der Dampfspannung schliessen. (Nach einer von Thomsen aufgestellten Gleichung wäre die Tension des Jods, das gegen ein indifferentes Gas verdampft, nur um 0,22 Proc. höher, als die des Joddampfes im Vacuum, welche Zahl Verfasser für viel zu klein hält.)

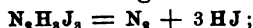
F. G. Cottrell<sup>1)</sup> bestimmte die Lösungswärme von flüssigem Jodwasserstoff zu 148 K.

J. H. Kastle<sup>2)</sup> nimmt an, daß die charakteristische Farbe, welche Brom und Jod in einer grossen Anzahl von Verbindungen hervorrufen, durch Dissociation einer kleinen Menge von Substanz verursacht wird.

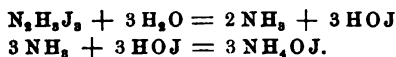
Auf Grund ihrer Untersuchungen über die Einwirkung des Jods auf fette Amine kommen J. F. Norris und A. J. Franklin<sup>3)</sup> zu dem Resultat, daß secundäre und primäre Amine keine Additionsproducte bilden; demnach kommt auch dem Jodstickstoff die Formel eines Substitutionsproductes,  $\text{NHJ}_2$ , zu. Den Körper von der Formel  $\text{NH}_3\text{J}_2$  halten sie für ein Gemisch von Ammonium-perjodid und Jodstickstoff (vergl. weiter unten).

Ueber die Chemie des Jodstickstoffs liegen sieben weitere Arbeiten von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton<sup>4)</sup> (bezw. H. P. Stevens) vor. Die erste Arbeit beschäftigt sich mit Darstellung und Eigenschaften des Jodstickstoffs. Verfasser erhielten denselben in rhombischen, pleochroitischen Krystallen von der Dichte 3,5. Die zweite Arbeit behandelt die Einwirkung reducirender Stoffe auf Jodstickstoff, derselbe geht dabei in Jodwasserstoff und Ammoniak über. Die dritte Arbeit bezweckte die Feststellung der Zusammensetzung des Jodstickstoffs. Verfasser erhalten immer nur eine einzige Verbindung von der Formel  $\text{N}_2\text{H}_3\text{J}_2$ .

In der vierten Abhandlung wird die Einwirkung des Lichts auf in Ammoniak suspendirten Jodstickstoff besprochen. Die Hauptreaction erfolgt nach der Gleichung:

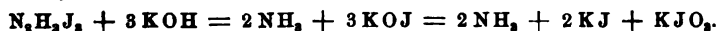


dabei treten noch Nebenreactionen auf im Sinne folgender Gleichungen:



Es entsteht also Ammoniumhypoiodit.

In einer fünften Publication formuliren sie die Einwirkung von Alkalihydraten auf Jodstickstoff in folgender Weise:



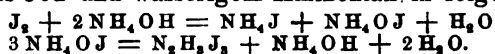
<sup>1)</sup> The Journ. of phys. Chem. 2, 492—495. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 398—413. — <sup>3)</sup> Ibid. 21, 499—509. — <sup>4)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 17—22.



Wasserstoffsuperoxyd reagirt mit Jodstickstoff in alkalischer Lösung unter Bildung von Ammoniak, Jodkalium und wenig Kaliumjodat, während Sauerstoff und etwas Stickstoff fortgehen.

In einer sechsten Arbeit zeigen dieselben Autoren, daß Jodstickstoff auf Säurezusatz unterjodige Säure bildet, welche dann bei Gegenwart indifferenten Säure in Jod und Jodsäure übergeht.

In der siebenten Arbeit formuliren sie die Bildung des Jodstickstoffs aus Jod und wässrigem Ammoniak in folgender Weise:



Aehnlich verläuft die Reaction bei Anwendung von Chlorjod, nämlich:  $\text{JCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OJ} + \text{H}_2\text{O}$ .

Die Einwirkung von Jod auf Alkalilauge hat E. Péchard<sup>1)</sup> studirt; es bildet sich dabei Hypojodit und Jodat.

A. Rosenheim u. O. Liebknecht<sup>2)</sup> bringen eine längere Abhandlung zur Kenntniß der Jodsäure und Ueberjodsäure. Die Jodsäure ist ihrem chemischen Verhalten nach eine zweibasische Säure ( $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ ), deren normale Salze sich jedoch in physikalischer Beziehung wie die Salze einer einbasischen Säure verhalten.

Ferner stellten sie molybdänjodsaure Salze dar, die hinsichtlich ihrer Constitution den Bijodaten entsprechen und analog zu formuliren sind:



Die Studien über die Ueberjodsäure ergaben folgendes Neue: Mononatriumjodat liefert mit Silbernitrat das normale überjodsaure Salz ( $\text{Ag}_3\text{JO}_6$ ). Die anderen Silbersalze der Ueberjodsäure sind saure Salze. Daß die Ueberjodsäure fünfbasisch ist, wird auch aus ihren complexen Verbindungen mit Wolframsäure erkannt.

In einer Abhandlung über die oxydirende Wirkung der Alkaliperjodate zeigt E. Péchard<sup>3)</sup>, daß das Natriumsalz sich mit activem Sauerstoff wie Natriumjodat verhält.

#### Familie VII, Nebengruppe: Mn.

Mangan. W. Herz<sup>4)</sup> studirte die Einwirkung von Ammoniak auf Manganosalze bei Gegenwart von Ammonsalzen, und zeigte, daß bei genügender Concentration Hydroxyd gefällt wird, die Reaction jedoch umkehrbar ist.

P. Kuznetsoff<sup>5)</sup> hat Manganchlorür mit zwei, vier und sechs Molekülen Wasser krystallisirt erhalten.

Untersuchungen von G. Viard<sup>6)</sup> über die Zersetzung des Monomanganophosphats durch Wasser bei 0 und 100° bestätigen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 1453—1456. — <sup>2)</sup> Liebig's Ann. 308, 40—67. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 1101—1104. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 243—249. — <sup>5)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 741—748. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 129, 412—414.

die Erlenmeyer'- und Heinrich'schen Angaben, nach welchen in der Kälte Dimanganophosphat, in der Wärme Ditranganophosphat entsteht.

In einer Arbeit über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid beschreiben R. J. Meyer u. H. Best<sup>1)</sup> Darstellungsmethoden dieser Körper und zeigen, daß Mangantetrachlorid in freier Form nicht existenzfähig ist, wohl aber in Lösung und in Form des Kaliumdoppelsalzes.

A. Berg<sup>2)</sup> beschreibt Doppeljodate des Mangandioxyds, darunter das Kaliumsalz  $(\text{JO}_3)_4\text{Mn} \cdot 2\text{JO}_3\text{K}$ ; das Ammonium-, Baryum- und Manganosalz sind dem Kaliumsalz analog zusammengesetzt.

#### Familie VIII: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Eisen. Arbeiten von H. Le Chatelier<sup>3)</sup> über die Ausdehnung des Eisens und der Stähle bei hohen Temperaturen sind wesentlich von physikalischem Interesse.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen bringt F. Osmond<sup>4)</sup> Mittheilungen über die Legirungen von Eisen und Nickel, die sich mit der Wärmecapazität und sonstigen physikalischen Constanten beschäftigen.

P. Lebeau<sup>5)</sup> giebt ein neues Verfahren zur Darstellung von Eisensilicid,  $\text{SiFe}$ , vermittelt Kupfersilicid. Sein Product ist von dem Moissan'schen verschieden, ritzt Quarz, aber nicht Korund.

H. Metzke<sup>6)</sup> studirte die Reactionsproducte von arsensauren Salzen mit Eisenoxydsalzen. Das neutrale Ferriorthoarsenat,  $\text{FeAsO}_4$ , ist gelblich gefärbt; bei großem Ueberschuß von Dinatriumarsenat erhält man mit Eisenaun ein basisches Salz,  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ . Außerdem wurden noch vierbasische Ferriarsenate und dem Skrodit ähnliche Verbindungen erhalten.

Mononatriumarsenat liefert mit Eisenammoniakalaun secundäres, schwach gelb gefärbtes Ferriorthoarsenat von der Zusammensetzung  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 22,5\text{H}_2\text{O}$ . Behandelt man getrocknetes, vierbasisches Ferriarsenat mit Arsensäure, so erhält man primäres Ferriorthoarsenat,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 16,7\text{H}_2\text{O}$ , als weißes Pulver.

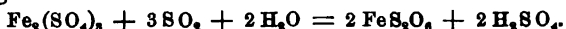
Eine Reihe von Ferrisalzen, die sich von anderen Arsensäuren ableiten, sei hier nur kurz erwähnt.

F. A. Gooch u. F. S. Havens<sup>7)</sup> studirten die Bildung von Eisenchlorid aus Eisenoxyd im Chlorwasserstoffstrom; bei  $200^\circ$  bildet sich etwas Eisenchlorür, was bei 450 bis  $500^\circ$  nicht der Fall

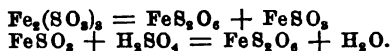
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 169—191. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 128, 878—876. — <sup>3)</sup> Ibid. 129, 331—333. — <sup>4)</sup> Ibid. 128, 304—307. — <sup>5)</sup> Ibid. 128, 933—936. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 457—478. — <sup>7)</sup> Journ. amer. science, Silliman, 7, 370—374.

ist, wenn die Einwirkung schnell erfolgt. Man kann auf Grund dieser Beobachtungen Eisen von Thonerde und ähnlichen Oxyden durch Absublimiren quantitativ trennen.

Nach U. Antony u. E. Manasse<sup>1)</sup> geht die Bildung von Ferrodithionat aus Ferrisulfat und Schwefeldioxyd nach folgender Gleichung vor sich:



Dabei sollen folgende Zwischenphasen auftreten:



F. W. Küster u. A. Thiel<sup>2)</sup> stellten ein bisher unbekanntes Hydrat des Kaliumferrosulfats mit 4 Mol. Wasser dar, und gaben eine graphische Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse der drei Hydrate des Kaliumferrosulfats.

J. A. Müller<sup>3)</sup> hat das durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ferrocyankalium sich bildende Ferrocabonylcyankalium,  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{COK}$ , näher studirt und giebt eingehende Vorschriften zur Trennung der Verbindung von Blutlaugensalz, sowie zur quantitativen Bestimmung.

J. Locke u. G. H. Edwards<sup>4)</sup> beschreiben ein Isomeres des Ferricyankaliums, ein grün gefärbtes Salz, welches durch Einwirkung von Säuren auf gewöhnliches Ferricyankalium entsteht und Kalium- $\beta$ -ferricyanid genannt wird. Mit den meisten Schwermetallsalzlösungen giebt es charakteristische Niederschläge, von denen diejenigen mit ungefärbten Salzen, wie Zink, Cadmium und Mercurverbindungen, gelbgrün gefärbt sind. Die Verbindungen der isomeren Ferricyanwasserstoffsäure sind ziemlich unbeständig und gehen leicht in die gewöhnliche Form über.

J. Knobloch<sup>5)</sup> schließt aus negativen Resultaten auf die Nichtexistenz der Eisensäure und ihrer Salze, worauf M. Höhnel<sup>6)</sup> erwidert, daß er und vor ihm schon viele andere Chemiker Ferrate dargestellt hätten.

Kobalt. Von Th. W. Richards und G. P. Baxter<sup>7)</sup> liegen zwei weitere Arbeiten zur Revision des Atomgewichtes von Kobalt vor. Zuerst wurde Bromkobalt, dann Chlorkobalt und das Oxydul analysirt. Nach der ersteren Methode erhielten sie im Mittel 58,995; die Kobaltchlorürmethode lieferte als Mittelwerth 59,045, die Kobaltoxydulmethode 58,954.

W. N. Hartley<sup>8)</sup> erhielt zwei neue wasserhaltige Kobalt-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 29 [1], 483—488. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 116—121. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. Paris 21, 472 u. 475. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 193—206 u. 413—418. — <sup>5)</sup> Pharm.-Ztg. 44, 780. — <sup>6)</sup> Ibid. 44, 799. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 250—272; 22, 221—234. — <sup>8)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 202.

oxyde, ein grünes von der Zusammensetzung  $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und ein gelbes von der Formel  $\text{Co}_3\text{O}_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

A. Werner<sup>1)</sup> hat im Verein mit F. Steinitzer u. E. Rücker wieder zwei neue Reihen von complexen Kobaltisalsen aufgefunden, von denen die einen grün, die anderen schwarz gefärbt sind; aus Mangel an Material konnte jedoch die Constitution dieser Salze noch nicht ganz erwiesen werden. Als Ausgangsmaterial für die grüne Reihe verwendeten sie ein dunkelgrünes Nitrat, das bei der Umwandlung des rohen Melanochlorids in Nitrat nach Entfernung des Imidotetraquohexaminsalzes erhalten worden war, während die Salze der schwarzen Reihe aus einem beim Zersetzen von Oxykobaltamminnitrat durch Wasser und Behandeln mit Salzsäure abgeschiedenen schwarzen Chlorid gewonnen wurden.

In einer weiteren Arbeit berichtet derselbe Verfasser<sup>2)</sup> über Oxalatodiäthylendiamminkobaltisalze und die dabei auftretenden Isomerieverhältnisse.

Es folgt sodann eine ausführliche Publication über Aethylen-diamin und -Propyldiaminverbindungen zweiwerthiger Metallsalze; der experimentelle Theil ist von W. Spruck, W. Megerle und J. Pastor. Als Versuchsmaterial wurden verwendet Nickel-, Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Kobalto- und Platosalze, die mit Aethylen-diamin, bezw. 1,2-Propyldiamin Salze lieferten, welche im Maximum drei Aethyldiaminmoleküle auf ein Metallatom enthielten. Je nachdem 3, 2 oder 1 Mol. Diamin auf 1 Mol. Metallsalz treffen, unterscheidet Verfasser drei Gruppen.

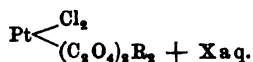
Die Metallsalze sind nach der Anzahl der Diaminmoleküle (3 oder 2), die sich im Maximum anlagern, in zwei Classen einzutheilen, welche weit mehr von einander verschieden sind, als man nach den kleinen Differenzen in der stöchiometrischen Zusammensetzung vermuthen sollte.

Es folgt nun eine eingehende Besprechung der verschiedenen Verbindungen, auf die hier leider nicht näher eingegangen werden kann; der experimentelle Theil behandelt Darstellung und Eigenschaften

1. der Hexaminsalze  $(\text{MeA}_6)\text{X}_2$ ,
2. der Tetraminsalze  $(\text{MeA}_4)\text{X}_2 + \text{aq.}$ ,
3. der Diaminsalze  $\text{MeA}_2^{\text{A}_2} + \text{aq.}$

Ebenfalls von A. Werner<sup>3)</sup> liegt eine Abhandlung über Platinoxalatverbindungen vor. Der experimentelle Theil der Arbeit ist von E. Grebe. Diese Verbindungen nehmen Chlor auf und geben Additionsproducte von der Formel:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 96—115. — <sup>2)</sup> Ibid. 21, 145—158; 21, 201—242. — <sup>3)</sup> Ibid. 21, 377—388.

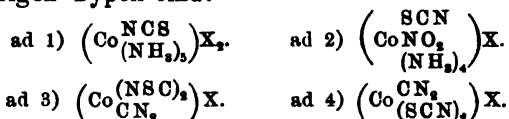


Sie sind von hellgrüner Farbe, ziemlich unbeständig und liefern bei der Reduction kupferfarbene Zwischenproducte, welche bei weiterem Reduciren Dichloroplatinooxalate und Platinplatooxalate liefern.

In einer anderen Arbeit bringt derselbe Verfasser<sup>1)</sup> Studien über Rhodanatokobaltiake und stucturisomere Salze. Der experimentelle Theil ist von H. Müller, R. Klein u. F. Bräunlich. Zur Untersuchung gelangten bis jetzt vier Rhodanatokobaltiakeihen, und zwar:

1. Rhodanatopentamminsalze,
2. Nitritorhodanatotetramminverbindungen,
- 3 und 4. zwei isomere Reihen von Dirhodanatodiäthylen-diaminverbindungen.

Die zugehörigen Typen sind:



Nickel. Zur Revision des Atomgewichtes von Nickel haben Th. W. Richards u. A. S. Cushman<sup>2)</sup> eine Analyse des Nickelbromids ausgeführt. Die erhaltenen Werthe für das Atomgewicht schwanken zwischen 58,696 und 58,719, Mittel von acht Analysen = 58,709.

Die Thatsache, daß Nickel aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt, aus saurer aber nicht, obwohl Nickelsulfid in verdünnter Säure unlöslich ist, erklärt sich nach J. L. R. Morgan u. A. H. Gotthelf<sup>3)</sup> aus der geringen Concentrationsdifferenz der negativen S- und SH-Ionen in Lösungen von Schwefelnickel und Schwefelkobalt einerseits und von Schwefelwasserstoff andererseits.

#### Platinmetalle.

Ruthenium. Zur Chemie des Rutheniums liegen Studien vor von U. Antony u. A. Lucchesi<sup>4)</sup>. Sie berichten über Darstellungsmethoden von Kaliumchlorthenat,  $\text{K}_2\text{RuCl}_6$ , und Rutheniumsulfat; ersteres ist ein rothbraunes, krystallinisches Pulver, letzteres ist eine rothe Flüssigkeit; in beiden Verbindungen ist das Ruthenium vierwerthig.

Ueber ein Rutheniumkaliumnitrit von der Zusammensetzung  $\text{Ru}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot 3\text{KNO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  berichtet L. Brizard<sup>5)</sup>; dasselbe

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 91—157. — <sup>2)</sup> Ibid. 20, 352—376. —

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 494—502. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. 29, I, 312—318; 2, 82—84. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 129, 216—217.

wurde erhalten aus dem bekannten complexen Salz  $\text{Ru}_2\text{H}_2\text{NOCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 2\text{HCl}$  durch Hinzufügen von  $\text{KNO}_3$  zur schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung, und bildet gelborange gefärbte Krystalle.

**Rhodium.** Arbeiten über das Rhodium liegen in diesem Jahre nicht vor.

**Palladium.** Eine schöne, dichte Palladiumabscheidung erhält man nach S. Cowper-Coles<sup>1)</sup> am besten durch Elektrolyse einer 1 proc. Lösung von Palladiumammoniumchlorid bei 24° unter Anwendung eines Stromes von 4 bis 5 Volt und einer Dichte von 0,12 Amp. auf den Quadratfuß.

W. L. Hardin<sup>2)</sup> bestimmte das Atomgewicht des Palladiums durch Analyse des Diphenylpalladodiammoniumchlorids resp. -bromids und fand als Mittelwerth einer größeren Reihe gut unter einander stimmender Versuche die Zahl 107,014, die von früher bestimmten Werthen nur wenig abweicht.

In derselben Arbeit beschreibt Verfasser noch eine Reihe von Palladiumverbindungen mit organischen Basen, die den Palladiumammoniumsalzen entsprechen.

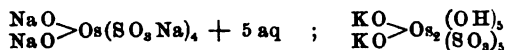
M. Vèzes<sup>3)</sup> berichtet über Bildung und Reactionen eines Kalumpalladooxalats von der Zusammensetzung  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; durch Umsetzen mit Silbernitrat erhält man das Silber-salz, aus welchem man mit Salzsäure eine Palladooxalsäure abscheiden kann.

Ueber Reductionsvorgänge bei Gegenwart von Palladium berichtet N. Zelinsky<sup>4)</sup> in einer vorläufigen Mittheilung.

Osmium. O. Sulc<sup>5)</sup> berichtet, daß sich pulverförmiges Osmium im Luftstrome schon unter 212°, im Sauerstoffstrome schon unter 170° als  $\text{OsO}_4$  verflüchtigt.

M. Vèzes<sup>6)</sup> bemerkt dazu, daß schon vor längerer Zeit H. Saint Claire-Deville u. H. Debray eine Verflüchtigung des Osmiums als  $\text{OsO}_4$  bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet haben.

Von A. Rosenheim u. E. Sasserath<sup>7)</sup> liegt eine Abhandlung vor über die Chemie der Osmiumsäure und des Osmiumdioxys. Verfasser stellten eine neue Verbindungsreihe der Osmiumsäure, nämlich die schwefligosmiumsauren Salze, dar. Das Natrium- bzw. Kaliumsalz hat folgende Constitution:



<sup>1)</sup> Chem. News 29, 280. — <sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 943–955. —

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. Paris 21, 172–175. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3203–3205. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 332–334. — <sup>6)</sup> Ibid. 20, 230–232.

— <sup>7)</sup> Ibid. 21, 122–144.

Durch Einwirkung von Alkalibisulfatlösung auf schweflig-osmiumsaure Salze entstehen beständige, wohl charakterisirte Verbindungen, welche als Substitutionsproducte der Osmiumchloridsalze ( $R_2OsCl_6$ ) aufzufassen sind.

Iridium. E. Leidié<sup>1)</sup> beschreibt ein neues Verfahren zur Reinigung des Iridiums, welches auf der Behandlung der Metallchloride mit Natriumnitrit beruht.

Platin. F. Mylius u. R. Dietz<sup>2)</sup> beschreiben einen einfachen Gang zur qualitativen Analyse von Mischungen der Platinmetalle; gleichzeitig werden die wichtigsten Eigenschaften der im Handel rein vorkommenden Platinmetalle besprochen.

Hodgkinson, Waring u. Desborough<sup>3)</sup> haben durch Erhitzen von Platin mit den betreffenden Metallen Körper der Formel  $PtCd_2$ ,  $PtZn$  und  $PtMg_2$  dargestellt, welche Producte sie für chemische Verbindungen halten.

P. Bergsöe<sup>4)</sup> stellt Baryumplatincyanür dar durch Eintragen einer berechneten Menge von Baryumhydroxyd in eine Lösung von Platinchlorid, Hinzufügen von Blausäure und Einleiten von Schwefeldioxyd in der Wärme, bis die Flüssigkeit farblos geworden war. Die Ausbeute ist quantitativ.

Auf dem Wege über das Baryumplatincyanür kann man auch iridiumfreies Platin darstellen.

Ueber die complexen Platinsalze liegen eingehende Arbeiten vor von M. Vèzes<sup>5)</sup>.

In der ersten Arbeit berichtet er über die directe Darstellung von Kaliumplatooxalat aus Kaliumchloroplatinat. Versetzt man eine Lösung von Platooxalat mit Salzsäure, so erhält man Kaliumchloroplatinat. Man kann also, wie Verfasser in einer weiteren Arbeit zeigt, aus Kaliumchloroplatinat leicht und einfach Kaliumchloroplatinat gewinnen.

In einer späteren Arbeit zeigt derselbe Verfasser, wie man von den Platooxalaten durch doppelte Umsetzung zu den Platinnitriten gelangen könne; die Reaction ist aber wegen der Bildung von Zwischenproducten ziemlich complicirt.

Endlich beschreibt Vèzes eingehend die Darstellung von Kaliumplatooxalatonitrit von der Formel  $Pt(C_2O_4)(NO_2)_2K_2 + H_2O$ . Bei 240° zerfällt dieses Salz glatt unter Bildung von Platin, Kaliumnitrit und Kohlendioxyd.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 214—215. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3187—3193. — <sup>3)</sup> Chem. News 80, 185. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 318—326. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. Paris 19, 875—899, 879—883; 21, 143—148, 481—487.

# Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

---

Ungewöhnlich groß ist die Zahl der hervorragenden Chemiker, die uns im letzten Jahre der Tod entrissen hat. Insbesondere betrauert die organische Chemie diesmal den Verlust von Männern, deren epochemachende Arbeiten theils schon der Geschichte unseres Gebietes angehören, theils bis in die letzte Zeit hinein wesentliche Fortschritte bedeuteten.

H. W. Vogel hat uns gelehrt, das Spectroskop auf die Untersuchung gefärbter organischer Verbindungen anzuwenden und insbesondere den Einfluß der Ortsisomerie auf das Spectrum gewisser Azofarbstoffe gezeigt. Die Bedeutung vieler organischer Körper für die Photographie wurde gleichfalls von ihm erkannt und charakterisirt.

W. v. Miller erzielte die schönsten Erfolge bei seinen Studien über die Condensation von Aldehyden mit Basen, wobei er gemeinsam mit O. Döbner die wichtige „Chinaldin-Synthese“ ausarbeitete, und späterhin interessante Fälle von Stereoisomerie bei gewissen Anilverbindungen entdeckte. Die modernen Hilfsmittel des elektrischen Stromes nützte er aus zu Synthesen und Spaltungen bei vielen Estern.

C. Scheibler's Name ist unzertrennbar von dem großen Aufschwunge, den die Chemie der Kohlehydrate in der letzten Epoche genommen hat. Verdanken wir doch u. A. ihm die genauere Kenntniß der Arabinose, des Betaïns, der Pectinkörper und der Raffinose.

L. v. Babo, der uns auf analytischem Gebiete manches Neue brachte, hat, außer einigen Alkaloiden, das Sinapin, seine Beziehungen zum Cholin, ferner die Spaltung des Piperins in die stickstofffreie Piperinsäure in exacter Weise studirt.



Ch. Friedel entwickelte auf den Gebieten der Mineralogie, der anorganischen und organischen Chemie den größten Fleiß. Die Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff ist durch seine gemeinsam mit A. Ladenburg durchgeführten Untersuchungen über organische Siliciumverbindungen festgelegt worden. Unsterblich aber ist sein Name in der Verbindung mit dem Crafts', denn die „Friedel-Crafts'sche Reaction“, die Synthesen mittelst Aluminiumchlorid, gehören ja schon zu den obligatorischen Uebungsaufgaben für den angehenden Organiker. Die Reorganisation der organischen Nomenclatur ist auch zum großen Theil ihm zu verdanken, der sich den Mühen eines Präsidenten der internationalen Commission unterzogen hat.

H. Weidel hat werthvolle Beiträge zur Chemie der Alkaloide geliefert, deren Studium ja jetzt gerade in den Vordergrund des Interesses getreten ist. Der Abbau durch Oxydation, beim Cinchonin und Chinin durchgeführt, lieferte die Spaltstücke, aus denen dereinst die Synthese dieser Körper ermöglicht werden wird. Insbesondere waren es die Säurederivate der Pyridingruppe, die durch Weidel vielfache Charakterisirung erfahren haben. Späterhin betrat der Forscher auch noch das Gebiet der mehrwerthigen Phenole, auf dem er uns zuletzt eine Reihe von Methylhomologen des Phloroglucins bescheerte.

R. W. Bunsen, dessen Bedeutung ja weit über die Grenzen der Chemie hinaus gewürdigt wird, hat auch in der organischen Chemie durch seine klassischen Arbeiten über die Arsenverbindungen der Kohlenwasserstoffe, die „Kakodylgruppe“, sich selbst ein bleibendes Denkmal gesetzt.

E. Frankland's erste mit H. Kolbe ausgeführte Arbeit über die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl brachte zwar einen genaueren Einblick in den Bau der Säuren und Nitrile, aber die auf die Resultate der Arbeit aufgebauten Ansichten über die gepaarten Radicale haben in der Folge sich nicht halten lassen. Ein wesentlicher Fortschritt auf dem engeren Gebiete der „Synthese“ war durch die Spaltung der Nitrile in Ammoniak und Fettsäuren geliefert worden. Als epochemachend sind zu bezeichnen die Entdeckungen der metallorganischen Verbindungen, von denen ja insbesondere die des Zinks eine weitgehende synthetische Ausnutzung im Laboratorium gefunden haben. Welchen Antheil Frankland's Studien an der Vorbereitung des Werthigkeitsprincips hatten, weiß die Geschichte unserer Wissenschaft.

A. Andreocci, der nur zehn Jahre sich der Forscherthätigkeit zu erfreuen hatte, lieferte auf zwei Specialgebieten der organischen Chemie, der Gruppe der Pyrroldiazole und der des Santonins, viele Neuheiten, die wir stets in unserem Jahrbuche gewürdigt haben.

F. Tiemann's Name ist unauslöschlich verknüpft mit der trefflichen Organisation, deren sich die Deutsche chemische Gesellschaft zu erfreuen hat, insbesondere ist ihm zu danken die nun seit einer Reihe von Jahren bewährte Publicationsart unserer Forschungsergebnisse, auf die er als „Redacteur der Berichte“ einen weitgehenden Einfluss ausgeübt hat. Seine große Arbeitskraft hat er der Wissenschaft und der Praxis in gleicher Weise gewidmet. Nach den ersten, der Hofmann'schen Schule entstammenden Arbeiten über Guanidinderivate, der Oxydation der Nitrotoluole zu den nitrirten Benzoëssäuren, folgten bald selbständige Versuche, die der Industrie zum Nutzen wurden. Wir erinnern nur an die mit W. Haarmann ausgeführte Synthese des Vanillins, an die Darstellung der Oxydaldehyde aus Phenolen und Chloroform, die Aufklärung des Coniferins und die Darstellung künstlicher Glucoside, an die ausgedehnte Studie über das Glucosamin, an die Ueberführung der Cyanhydrine in Amidonitrile. Die großen Antheile, die Tiemann in der letzten Zeit an der Aufklärung der Terpenchemie hatte, sind zu frisch in Aller Gedächtnis, als daß eine Aufzählung der einzelnen Erfolge hier nöthig wäre. Die sämmtlichen vier Hauptgruppen: die Limonen-, Pinen-, Campher- und Citralgruppe, haben seine Aufmerksamkeit in Anspruch genommen. Insbesondere war es die letzte der genannten Gruppen, in der der technische Erfolg schliesslich in der künstlichen Darstellung des als Riechstoff so werthvollen Jonons gipfelte. In all diesen Arbeiten erregt unsere besondere Bewunderung der wissenschaftliche Geist, mit dem sie ausgeführt wurden und dem allein es zu verdanken ist, daß die Erkennung und der Beweis der Constitutionsbeziehungen in so überzeugender Weise erbracht wurden.

---

Aus den Nekrologen der im Vorstehenden genannten Forscher entnimmt der Geschichtsschreiber dereinst viel werthvolles Material. Je vielseitiger ein Forscher thätig war, desto häufiger treten immer wieder neue Würdigungen seines Lebens und seiner Thätigkeit auf. Wir verzeichnen hier über Justus von Liebig zwei Publicationen, die eine umfaßt den Briefwechsel mit Ch. F. Schönbein in den Jahren 1853 bis 1868, mit Anmerkungen, Hinweisen und Erläuterungen versehen und herausgegeben von G. W. A. Kahlbaum u. E. Thon <sup>1)</sup>, die andere würdigt Liebig's Bedeutung für die Medicin, ein Thema, das Klemperer in einem Vortrage vor der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte in München behandelte.

---

<sup>1)</sup> Leipzig, J. A. Barth, 1900.

Für die Geschichte der organischen Chemie, namentlich in ihrer Beziehung zu den allgemein chemischen Fortschritten, sind noch Fundstellen in den Monographien aus der Geschichte der Chemie, die G. W. A. Kahlbaum herausgibt<sup>1)</sup>: Söderbaum schilderte Berzelius' Werden und Wachsen von 1779 bis 1821; Kahlbaum und Schaer brachten in dem Lebensbilde Ch. F. Schönbein's (1799 bis 1868) ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts und Edv. Hjelt hat die Briefe J. Berzelius' an G. Magnus in schwedischer Sprache herausgegeben<sup>2)</sup>.

Einer Würdigung der Entwicklung J. H. van't Hoff's begegnen wir in der Festschrift, die E. Cohen anlässlich des 25. Doctorjubiläums seines Lehrers erscheinen ließ<sup>3)</sup>.

Die literarischen Hilfsmittel des organischen Experimentalforschers sind auch im letzten Jahre wesentlich bereichert worden. In erster Linie ist der Vollendung von Beilstein's großem Handbuch in der III. Auflage<sup>4)</sup> zu gedenken. Die Brauchbarkeit des vier stattliche Bände von im Ganzen 6332 Seiten Text umfassenden Werkes wird wesentlich erhöht durch die Ausgabe einer zweiten Auflage von M. M. Richters's „Lexicon der Kohlenstoffverbindungen“<sup>5)</sup>, in welchem die Verbindungen in übersichtlicher Weise nach der empirischen Zusammensetzung geordnet sind. Das dieser Ordnung zu Grunde liegende Princip ist auch für die Registrirung der „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“, sowie von „Liebig's Annalen der Chemie“ neuerdings in Anwendung gebracht worden. Die Deutsche chemische Gesellschaft hat es sich ferner angelegen sein lassen, für die Fortsetzung des Beilstein'schen Handbuches rechtzeitig zu sorgen, indem sie ihren Generalsecretär P. Jacobson beauftragte, Ergänzungsbände zum „Beilstein“ herauszugeben. Nach den vorliegenden Proben der ersten Lieferungen scheint in der That damit der richtige Weg eingeschlagen zu sein, um für die Zukunft die Orientirung über die einzelnen Neuheiten bis zum jüngsten Datum zu erleichtern.

Von Roscoe-Schorlemmer's „Ausführlichem Lehrbuch der Chemie“ liegt ein weiterer starker Band vor. Im 5. Theile des VII. Bandes<sup>6)</sup> haben auf 1295 Seiten Edv. Hjelt und O. Aschan die sechsgliederigen heterocyklischen Systeme bearbeitet. Wir begegnen dort u. A. den gegenwärtig im Vordergrund des Interesses stehenden Gruppen des Pyridins, Chinolins,

<sup>1)</sup> Leipzig, J. A. Barth, 1900. — <sup>2)</sup> Helsingfors, G. W. Edlund, 1899. —

<sup>3)</sup> Leipzig, W. Engelmann, 1899. — <sup>4)</sup> Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1899.

— <sup>5)</sup> Ibid. — <sup>6)</sup> Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1899.

einem Teile der Alkaloide, den Azinen mit der Harnsäuregruppe, den Piperazinen, Chinoxalinen, Azinfarbstoffen und Cyanursäureverbindungen. Mit Freude muß begrüßt werden, daß G. Schultz begonnen hat, seine „Chemie des Steinkohlentheers“<sup>1)</sup> in dritter, vollständig umgearbeiteter Auflage erscheinen zu lassen. Der erste Band, „die Rohmaterialien“, bringt uns die in den gewöhnlichen Lehrbüchern naturgemäß zu kurz kommenden „technischen Methoden“ in genügender Ausführlichkeit.

Die Beliebtheit des „Kurzen Lehrbuches der organischen Chemie“ von A. Bernthsen geht wieder daraus hervor, daß schon die siebente<sup>2)</sup> Auflage erschien, die, wie die letzte, von E. Buchner mitbearbeitet wurde. Auch ins Italienische ist das Buch übersetzt worden.

Von Monographien erwähnen wir zunächst aus dem so rasch gewachsenen Gebiete der Terpenchemie das große Werk über „Die ätherischen Oele“, welches E. Gildemeister und F. Hoffmann im Auftrage der Firma Schimmel u. Co. in Leipzig<sup>3)</sup> bearbeitet haben. Eine Anzahl von Mitarbeitern, lauter Spezialisten, hat es ermöglicht, für das Gebiet in geschichtlicher, theoretischer und praktischer Beziehung ein Musterbuch zu schaffen.

„Die synthetischen und isolirten Aromatica“ nennt J. M. Klimont<sup>4)</sup> ein kleines Werk, das hauptsächlich die Orientierung auf diesem Gebiete erleichtern soll. Hier müssen, wie alljährlich, noch die Geschäftsberichte der Firma Schimmel u. Co. erwähnt werden, die, im April und October erscheinend, die Neuerungen in der Fabrikation ätherischer Oele, Essenzen und der einschlägigen chemischen Präparate bringen. Für den Spezialisten sind ferner Schriften von Interesse, welche der „Jonon-proceß“ veranlaßt hat. Außer den Entscheidungen des Landgerichts Hamburg und des Kaiserl. Patentamtes ist insbesondere von hervorragendem Interesse das Gutachten, welches A. v. Baeyer, gestützt auf ausführliche Experimente, erstattete. Bekanntlich handelte es sich hierbei um die Condensation von Citral und Aceton durch alkalische Agentien und die Umwandlung des Condensationsproductes in einen nach Veilchen riechenden Stoff durch Säuren.

Naturgemäß werden mit dem weiteren Fortschritte der Terpenchemie auch die Harze der wissenschaftlichen Bearbeitung näher gerückt. Es sei daher hier noch auf die Monographie von K. Dieterich: „Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmacognosie“<sup>5)</sup> verwiesen.

<sup>1)</sup> Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1899. — <sup>2)</sup> Ibid. — <sup>3)</sup> Berlin, J. Springer, 1899. — <sup>4)</sup> Leipzig, E. Baldamus (Baldamus u. Mahrmann), 1899. — <sup>5)</sup> Berlin, J. Springer, 1900.

J. J. Bedwood's „Mineralöle und ihre Nebenproducte“ wurden von L. Singer<sup>1)</sup> aus dem Englischen ins Deutsche übersetzt.

Für die Entwicklung der Theorie der organischen Verbindungen sind einige kleinere Monographien von Interesse, die wir hier nur anzeigen können, indem wir uns vorbehalten, Einzelnes bei den entsprechenden Capiteln zu erwähnen:

K. Schaum: „Die Arten der Isomerie“<sup>2)</sup>.

W. Vaubel: „Stereochemische Forschungen“, I. Band, 2. Heft (Specielle Stereochemie des Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs)<sup>3)</sup>.

E. Wedekind: „Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs mit besonderer Berücksichtigung des asymmetrischen Stickstoffs in der aromatischen Reihe“<sup>4)</sup>.

J. Thiele: „Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen“<sup>5)</sup>.

A. Michael: „Ueber einige Gesetze und deren Anwendungen in der organischen Chemie“<sup>6)</sup>.

Im IV. Bande der Ahrens'schen Vortragssammlung<sup>7)</sup> sind folgende, für den Organiker wichtige Referate erschienen:

M. Dennstedt: „Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse.“

J. Schmidt: „Ueber die Pyrazolgruppe.“

B. Ahrens: „Das Acetylen in der Technik.“

J. Traube: „Ueber den Raum der Atome.“

M. Scholtz: „Der Einfluss der Raumerfüllung auf den Verlauf chemischer Reactionen.“

J. Schmidt: „Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen.“

Unsere gegenwärtigen Kenntnisse über „Die cyclischen Polymethylene des Erdöls“ hat R. Wischin<sup>8)</sup> in übersichtlicher Weise zusammengefasst.

W. Löb hat einen „Leitfaden der praktischen Elektrochemie“<sup>9)</sup> herausgegeben, in welchem eine grössere Zahl von Vorschriften für die Darstellung von Präparaten auf elektrolytischem Wege enthalten ist, ferner erschien von demselben Verfasser eine kleinere Broschüre: „Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen“<sup>10)</sup> in zweiter Auflage, die gewiss zu neuen Versuchen anregen wird.

<sup>1)</sup> Leipzig 1898. — <sup>2)</sup> Marburg 1899. — <sup>3)</sup> München, M. Rieger, 1899. — <sup>4)</sup> Leipzig, Veit u. Co., 1899. — <sup>5)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 306, 87—142. — <sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 60, 286—384. — <sup>7)</sup> Stuttgart, F. Enke, 1899. — <sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 23, 916—926. — <sup>9)</sup> Leipzig, Veit u. Co., 1899. — <sup>10)</sup> Halle, W. Knapp, 1899.

Für das Grenzgebiet der Photochemie sind von Bedeutung die von R. Luther<sup>1)</sup> veröffentlichten sechs Vorträge über die chemischen Vorgänge in der Photographie und die beiden Abtheilungen des zweiten Theiles von A. Lainer's „Lehrbuch der photographischen Chemie und Photochemie“<sup>2)</sup>, in denen sowohl die Methan-, als die Benzolderivate in ihren Beziehungen zur photographischen Chemie behandelt werden.

Die in der Richtung zum Gebiet der physiologischen Chemie liegende Grenze sei durch folgende Hinweise berücksichtigt:

M. Büchler übersetzte „Die Diastase und ihre Rolle in der Praxis von J. Effront“ ins Deutsche<sup>3)</sup> und O. Löw fasste seine Ansichten über „Die chemische Energie der lebenden Zellen“ zusammen<sup>4)</sup>.

Auch in anderen Ländern war die literarische Thätigkeit eine lebhaft. Wir machen auf einige Neuerscheinungen hier aufmerksam:

W. A. Tilden: Short Progress of scientific Chemistry in our own times<sup>5)</sup>.

J. H. Appleton: Easy Experiments of organic Chemistry<sup>6)</sup>.

J. D. Hewitt: Organical chemical Manipulations<sup>7)</sup>.

E. J. Parry: Chemistry of Essential Oils and artificial Parfumes<sup>8)</sup>.

A. Lachman: The Spirit of organic Chemistry. An introduction to the current literature of the subject. With an introduction by P. C. Freer<sup>9)</sup>.

In französischer Sprache erschienen folgende Werke:

P. Freundler: La Stéréochimie<sup>10)</sup>.

J. Dupont u. P. Freundler: Manuel opératoire de Chimie organique<sup>11)</sup>.

L. Maquenne: Les sucres et leurs principaux dérivés<sup>12)</sup>.

E. Charabot, J. Dupont u. L. Pillet: Les Huiles essentielles et leurs principaux constituants<sup>13)</sup>.

E. Charabot: Les Parfums artificiels<sup>14)</sup>.

X. Chausse: De la constitution des Alcaloides végétaux<sup>15)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Halle, W. Knapp, 1899. — <sup>2)</sup> Wien, B. Lechner, 1899. — <sup>3)</sup> Leipzig und Wien, F. Deutike, 1899. — <sup>4)</sup> München, E. Wolff, 1899. — <sup>5)</sup> London 1899. — <sup>6)</sup> Providence, R. I., 1898. — <sup>7)</sup> London 1899. — <sup>8)</sup> London 1899. — <sup>9)</sup> New-York 1899. — <sup>10)</sup> Paris, G. Carré u. C. Naud, 1899. — <sup>11)</sup> Paris 1899. — <sup>12)</sup> Paris, G. Carré u. C. Naud, 1899. — <sup>13)</sup> Paris 1899. — <sup>14)</sup> Ibid. — <sup>15)</sup> Lyon 1899.

L. Prunier: Les Médicaments chimiques. Tome II Composés organiques<sup>1)</sup>.

J. Effront: Les Enzymes et leurs applications<sup>2)</sup>.

### Nomenclatur.

D. Vorländer<sup>3)</sup> empfiehlt zur Vermeidung von Verwechslungen folgende Präcisionen:

Alkyl für aliphatische und aromatische einwerthige Kohlenwasserstoffreste.

Alphyl für aliphatische Kohlenwasserstoffreste.

Aryl „ aromatische

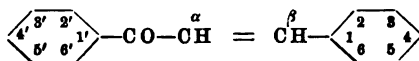
Alpharyl für die Combination aliphatisch und aromatisch, wie sie z. B. im Benzyl vorliegt. Ferner sollen die Säureradiale im Allgemeinen Acyle heißen, woraus sich die nach Obigem ohne Weiteres verständlichen Classennamen „Alphacyle“ und „Aracyle“ ergeben.

E. Bamberger<sup>4)</sup> schließt sich diesem Vorschlage von Vorländer an, nach welchem mit „Alphyl“ aliphatische und „Aryl“ aromatische Kohlenwasserstoffradiale bezeichnet werden sollen. Ob sich der Vorschlag, den Namen „Alkyl“, der sich seit langem für  $C_nH_{2n+1}$  eingebürgert hat, auch auf einwerthige Kohlenwasserstoffradiale, wie  $C_6H_5-$ ,  $C_6H_5 \cdot CH_2-$ , auszudehnen, durchführen lassen wird, hängt natürlich vom Entgegenkommen der Autoren ab.

R. Anschütz<sup>5)</sup> schlägt vor, die durch Sauerstoff mit Kohlenstoff verketteten Alkyle durch ein angehängtes „o“ zu bezeichnen, statt „Methoxy“,  $CH_3-O-C$ , nunmehr „Metho-“.

Analkolid nennt C. Liebermann<sup>6)</sup> die Ringbildung, welche unter Austritt einer Molekel Alkohol stattfindet.

St. v. Kostanecki u. J. Tambor<sup>7)</sup> schlagen vor, das Benzalacetophenon, da es nicht, wie Flavon und Xanthon, rein gelbe, sondern rothstichige Farbstoffe liefert, mit dem Namen „Chalkon“ (Erz, besonders Kupfer) zu belegen und die Derivate folgendermaßen zu bezeichnen:

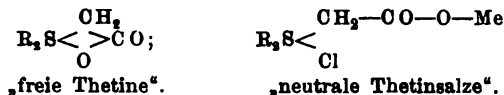


Durch die Darstellung zweier neuer Oxybenzalacetophenone sind nun die sämtlichen möglichen Isomeren bekannt geworden, deren Schmelzpunkte folgende Zahlen aufweisen:

<sup>1)</sup> Paris 1899. — <sup>2)</sup> Ibid. 1898. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 59, 247. — <sup>4)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 305, 289. — <sup>5)</sup> l. c. 306, 28. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 919. — <sup>7)</sup> l. c. 32, 1920.

	Schmp.	Schmp.
OH in 2	= 153–155°; in 2' =	88–89°
" " 3	= 150–160°; " 3' =	126°
" " 4	= 182–183°; " 4' =	172–173°

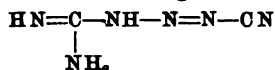
D. Strömholm <sup>1)</sup> hat folgende Bezeichnungen gewählt:



Mit dem Namen „Triazan“ und „Triazen“ bezeichnen J. Thiele und W. Osborne <sup>2)</sup> auf Beilstein's Vorschlag die hypothetischen Stickstoffwasserstoffe:

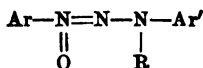


Curtius hatte dafür „Prozan“ und „Prozen“ vorgeschlagen. Hieraus ergibt sich für das Diazoguanidincyanid:

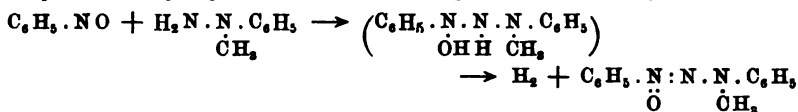


der Name Triazendicarbonsäureamidnitril oder Aminoiminomethylcyantriazon. Die Redaction der Annalen registriert diese Körper als Triazandicarbonsäureamidinderivate.

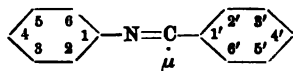
Azoamidoxyde nennen E. Bamberger und A. Stiegelmann <sup>3)</sup> den neuen Verbindungstypus:



dessen Repräsentanten sich aus Nitrosoarylen und asymmetrisch alkylirten Arylhydrazinen nach folgender Gleichung bilden:



P. Ehrlich und F. Sachs <sup>4)</sup> schlagen vor, das einfachste Azo-methin, das Benzylidenanilin, als Phenylazomethinphenyl zu bezeichnen und folgendermaßen zu beziffern:

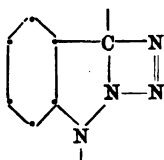


Triazolene nennt E. Bamberger <sup>5)</sup> eine neue von ihm entdeckte Classe von Diazverbindungen, die an das seiner Zeit

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2892. — <sup>2)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 305, 65. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3555. — <sup>4)</sup> l. c., 32, 2844. — <sup>5)</sup> l. c., 32, 1773.

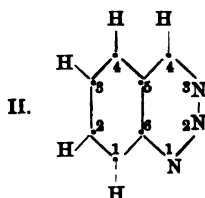
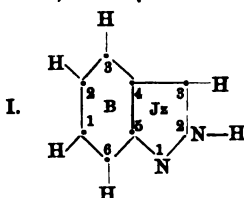


von P. Griefs für das freie Diazobenzol gewählte Formelbild erinnert:

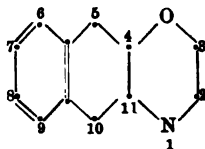


Die Bildung und Charakteristik der Verbindungen bringen wir unten bei den Ringsystemen.

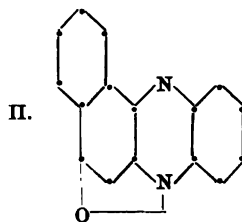
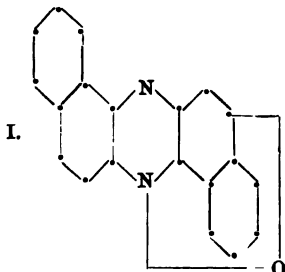
Der Nomenclatur der Indazolderivate legt E. Bamberger<sup>1)</sup> das Schema I., dem  $\beta$ -Phentriazin das Schema II. zu Grunde:



Die Substitutionsorte des Naphtalanmorpholins bezieht L. Knorr<sup>2)</sup> folgendermaßen:



Prasindone nennen F. Kehrman u. W. Aebi<sup>3)</sup> die blau-grün bis reingrün gefärbten, einen sechsgliedrigen Anhydridring (I.) enthaltenden Indone, während die bisher bekannten dem Rosindontypus entsprechenden Körper innere Anhydride mit einem fünfgliedrigen, den Brückensauerstoff als Glied enthaltenden Ring (II.) aufweisen:



<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chemie 305, 290, 334. — <sup>2)</sup> l. c. 307, 176. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 933.

Für die Unterscheidung der Azoxazinringe schlagen A. Werner u. Th. Herberger<sup>1)</sup> Folgendes vor:

1. Die Stellung des Sauerstoffs ist stets mit 1 zu bezeichnen.
2. Die Stellung des dem Sauerstoffatome zunächst stehenden Stickstoffatoms wird zuerst geschrieben; wenn beide Stickstoffatome in gleicher Stellung zum Sauerstoff sich befinden, so wird die Stellung des eine Doppelbindung tragenden Stickstoffatoms zuerst angegeben.
3. Die Lage von Doppelbindungen wird durch  $\Delta$  mit Zahlenindex in bekannter Weise ausgedrückt. Es ergeben sich hiernach folgende Bezeichnungen für die 16 möglichen Azoxazinringe:

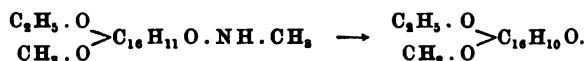
2.3— $\Delta^{2.4}$ ; 3.4— $\Delta^{2.4}$ ; 2.4— $\Delta^{2.4}$ ; 2.5— $\Delta^{2.4}$ ; 2.6— $\Delta^{2.4}$ ; 3.5— $\Delta^{2.4}$ ;  
 2.3— $\Delta^{2.5}$ ; 3.4— $\Delta^{2.5}$ ; 2.4— $\Delta^{2.5}$ ; 2.5— $\Delta^{2.5}$ ; 2.6— $\Delta^{2.5}$ ; 3.5— $\Delta^{2.5}$ ;  
 2.3— $\Delta^{3.5}$ ; 3.4— $\Delta^{3.5}$ ; 2.4— $\Delta^{3.5}$ ; 2.5— $\Delta^{3.5}$ .

M. Freund<sup>2)</sup> bedient sich bei seinen Untersuchungen über Thebainderivate folgender Namen:

„Methebenin“ = Methylthebenin  $(\text{CH}_3\text{O})_2 : \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ .

„Methebenol“  $(\text{CH}_3\text{O})_2 : \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$ .

„Aethebenin“ (aus Thebain und äthylalkoholischer Salzsäure) liefert Aethebenol:



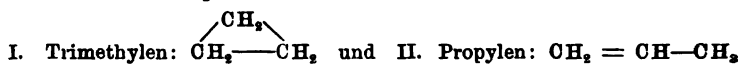
Prothebenin, Prothenol sind die entsprechenden Propylverbindungen.

### Isomerie.

H. Klinger hatte bekanntlich im Jahre 1878 die Isomeriefälle der Thioaldehyde auf die Energieverhältnisse in der Molekel zurückführen wollen. Trotz der Auffassung der Isomeren, die nach den neueren Arbeiten als „Ring-cis-trans“-Isomere erscheinen, hält Klinger an seiner Auffassung fest und bezeichnet die ihm vorschwebende Isomerie als „Alloergatie“<sup>3)</sup>, von ergasia bzw. ergatia: Arbeit, Werk, That. Die „drei Kennzeichen der Alloergatie“ treffen nach ihm u. A. am Beispiel der Fumar-Maleinsäure zu: gleiche Molekulargröße, gleicher chemischer Bau, ungleicher Energieinhalt. Daß der Bau im stereochemischen Sinne nicht gleich ist, „cis und trans“, erscheint dem Verfasser nicht zulässig, indem er meint, daß wir „über die räumliche Anordnung der Atome in diesen Molekeln nichts mit Sicherheit, vielleicht sogar mit Sicherheit Nichts wissen“.

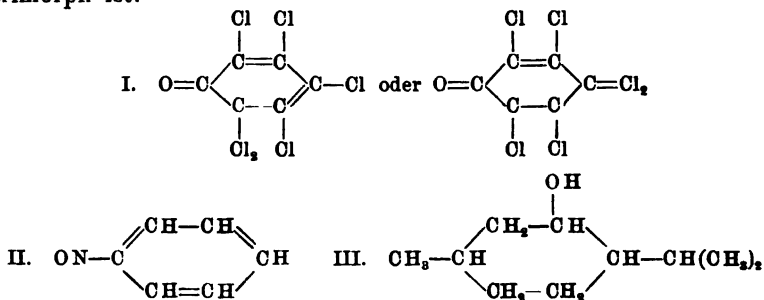
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2687. — <sup>2)</sup> l. c., 32, 168. — <sup>3)</sup> l. c., 32, 2195; vgl. E. Fromm, l. c., 2650.

Berthelot<sup>1)</sup> betrachtet die in ihren chemischen Reactionen sehr ähnlichen Körper:



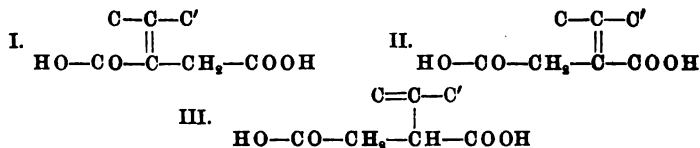
als Vertreter einer neuen Isomerieart, die er als „dynamische Isomerie“ bezeichnen möchte, weil die beiden Körper sich in calorimetrischer Beziehung stark unterscheiden. So beträgt die Bildungswärme für I.: — 17,1 Cal.; für II.: — 9,4 Cal. Mit Brom entwickelt I. + 38,5, II. nur + 29,1 Cal.; mit Schwefelsäure: I. + 25,5 und II. + 16,7 Cal.

Der Begriff der „physikalischen Isomerie“ wird bekanntlich von K. Schaum<sup>2)</sup> enger gefaßt. Neuere Beobachtungen dieses Forschers<sup>3)</sup> haben ergeben, daß Hexachlorketodihydrobenzol (I.) und Nitrosobenzol (II.) monotrop-dimorph auftreten, während für Menthol (III.) nachgewiesen wurde, daß es monotrop-trimorph ist:



Es wird noch geraume Zeit dauern, bis die Stereochemie der Molekeln in ähnlicher Weise ausgebildet sein wird, wie die der Atome, daß man auf Grund präziser Hypothesen voraussagen kann, wann „physikalische Isomerie“ zu erwarten ist und wann nicht.

Von speciellen, der Isomerie gewidmeten Arbeiten erwähnen wir hier die Studien von H. Stobbe<sup>4)</sup> über ungesättigte Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureestern, bei denen die drei Typen:



<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 483—491. — <sup>2)</sup> Dieses Jahrb. 8, 112 (1898). —

<sup>3)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 308, 36. — <sup>4)</sup> l. c., 308, 67.

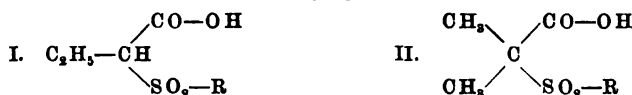
näher charakterisirt wurden. Die beiden ersten Classen geben beim Erhitzen Anhydride, während die Vertreter der III. Classe unzersetzt schmelzen.

Die Isomerie der Säuren  $C_7H_{12}O_2$  ist durch die eingehenden Studien von W. Markownikoff<sup>1)</sup> so weit aufgeklärt, daß I. durch Reduction der Benzoëssäure entsteht, II. in der kaukasischen Naphta enthalten ist:



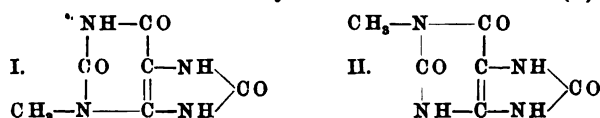
Es existirt nun noch eine Säure, der ihrer Bildung zu Folge auch die Formel II. zukommen müßte. Da sie in den Eigenschaften von der Naphtensäure abweicht, hat man es hier vielleicht mit Stereoisomerie zu thun.

Die sulfonirten Normalbuttersäuren (I.) geben ölige Natriumsalze und erleiden bei  $110^\circ$  Sulfonspaltung; die Natriumsalze der Isobuttersäuren krystallisiren gut. Die Isoderivate (II.) werden erst bei  $170^\circ$  im Rohr gespalten<sup>2)</sup>:



Während vom ortho- und para-Amidophenol eine große Anzahl von Derivaten bekannt ist, wurden erst neuerdings von R. Meyer und W. Sundmacher<sup>3)</sup> die Abkömmlinge des meta-Amidophenols genau studirt.

Nach E. Fischer u. F. Ach<sup>4)</sup> sprechen alle Beobachtungen dafür, daß in den als  $\alpha$ -,  $\delta$ - und  $\zeta$ -Methylharnsäuren bezeichneten Modificationen das Methyl am Stickstoff 3 sitzt (I.):



Die Discussion der Erklärungsmöglichkeiten läuft darauf hinaus, daß keinesfalls Polymerie vorliegt. Auch Tautomerie erscheint ausgeschlossen, so lange nicht andere Beispiele für große Beständigkeit der Lactame und Lactimformen aufgefunden sind. Auch die stereochemischen Erklärungen erscheinen den Autoren in hohem Maße unbefriedigend. — „Mit dem fortschreitenden Studium der Stickstoffverbindungen stößt man immer mehr auf Erscheinungen,

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 307, 373. — <sup>2)</sup> J. Tröger, R. Uhde, Journ. f. prakt. Chem. 59, 320. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2112. — <sup>4)</sup> l. c., 32, 2749.

welche nur in gezwungener Weise durch die jetzigen Anschauungen und Formeln dargestellt werden können und wo man sich des Gefühls nicht erwehren kann, daß die Wirklichkeit mit unserer Formulierung nur noch in losem Zusammenhange steht.“

Diese Isomerieverhältnisse werden noch dadurch dunkler, daß R. Behrend u. E. Dietrich<sup>1)</sup> aus ihren Versuchen zu dem Schlusse kommen, das Methyl der  $\delta$ -Säure sitze am Stickstoff 1 (II.) und daß danach auch diese Position für die beiden als  $\alpha$ - und  $\xi$ - bezeichneten Formen anzunehmen sei.

Die sonstigen zahlreichen Einzelbeobachtungen über Isomerieverhältnisse sind entweder rein stereochemischer Natur oder weisen so deutlich stereochemische Beziehungen auf, daß wir sie im folgenden Capitel behandeln wollen.

## Stereoisomerie.

### I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

#### a) Optisch active Körper.

Die Erscheinung der Multirotation, die T. M. Lowry<sup>2)</sup> insbesondere am Nitrocampher und  $\pi$ -Bromnitrocampher studirt hat, soll auf dynamische Isomerie zurückgeführt werden. Besonders beim letzten Körper erscheint dies sehr plausibel, da die beiden isomeren Formen im festen Zustande isolirt werden konnten. Den Unterschied zwischen isodynamischen und polymorphen Verbindungen sieht der Autor hauptsächlich darin, daß bei der Umwandlung, die erstere beim Lösen erleiden, die Zeit einen erheblichen Einfluß hat. Aus demselben Grunde ist die Umwandlung fester polymorpher Stoffe schärfer.

Aus Bestimmungen von E. Rimbach<sup>3)</sup> über das Drehungsvermögen activer Elektrolyte in verdünnten wässerigen Lösungen geht hervor, daß die Abhängigkeit desselben vom Dissoziationsgrade bestätigt wird, daß aber die Extrapolation des Grenzwertes nur für starke Elektrolyte zulässig ist.

Die Beziehungen der Triboluminescenz zur optischen Isomerie hat A. Andreocci<sup>4)</sup> durch Beobachtungen an Santoninabkömmlingen aufzuhellen versucht. Zwei optische Antipoden verhalten sich gleich, Krystalle der racemischen Verbindungen zeigen keine Triboluminescenz, andere Regelmäßigkeiten bedürfen noch der Bestätigung durch größeres Versuchsmaterial. Bemerkenswerth ist, daß alle triboluminescirenden Santoninderivate leicht

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 309, 281. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 211 — 244. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 251. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. 29 [I], 516.

vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergehen und die Erscheinungen des Ueberschmelzens und der Uebersättigung zeigen.

A. Bruchjenko<sup>1)</sup> versuchte den Einfluss einiger Elemente auf die optische Activität aufzuklären. Folgende Amyl(Am.)-derivate wurden verglichen:

	$t^{\circ}$	$d_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
Am. OH . . . . .	18	0,818	— 4,34°
„ SH . . . . .	18	1,504	+ 3,95
„ $SC_2H_5$ . . . . .	19	0,836	+ 13,75
„ $SCH_3$ . . . . .	19	0,84	+ 12,30
„ J . . . . .	18	1,5045	+ 4,15
(Am.) <sub>2</sub> S . . . . .	20	0,8362	+ 24,52
(Am.) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> . . . . .	20	0,9234	+ 73,64

Ein Einfluss von gelöstem Schwefel war nicht zu beobachten.  $Se(C_3H_{11})_2$  dreht fast zweimal stärker als die entsprechende Schwefelverbindung. Die obigen Resultate widersprechen der Guye'schen Hypothese vom „Asymmetrieproduct“.

Verschiedene Untersuchungen bezogen sich auf den Einfluss der Stellungsisomerie. So haben P. Frankland u. F. M. Whar-ton<sup>2)</sup> die Methyl- und Aethylester von Benzoyl-, ortho-, meta- und para-Toluyläpfelsäuren untersucht.

Der die Linksdrehung vermindernde Einfluss ist bei dem Aethyl-ester deutlicher als bei dem Methyl-ester wahrzunehmen. Bei 20° ist die Reihenfolge des erniedrigenden Einflusses für beide Ester:

p-Tol > Benz > m-Tol > o-Tol.

Bei 136°: Methyl-ester: p Tol > m Tol > Benz > o Tol.

Aethyl-ester: p Tol > m Tol > Benz = o Tol.

Th. A. Guye u. A. Babel<sup>3)</sup> studirten gleichfalls den Einfluss der Kernsubstituenten im Benzol, und zwar an Amylbenzoaten und an Aniliden. Bemerkenswerth ist die Umkehrung des Drehungssinnes, die Amylorthonitrobenzoat beim Erwärmen zeigt, da bei allen anderen hier untersuchten Stoffen sonst das Erwärmen nur eine Abnahme der Drehwerthe hervorruft. Die Autoren sind der Ansicht, dass strenge Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der optischen Activität sich nur für Stoffe mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatome aufstellen lassen. Speciell wurde für die Biderivate des Benzols eine ähnliche Reihenfolge wie oben aufgestellt.

Die Homologie zeigt gleichfalls einige regelmäßige Einflüsse. P. Frankland<sup>4)</sup> hat das Material übersichtlich classificirt und das Auftreten von Maxima in den einzelnen Reihen auf die Association der Verbindungen, namentlich der Anfangsglieder,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 59, 45. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 337; vgl. auch P. Frankland u. H. Aston, l. c. S. 493. — <sup>3)</sup> Arch. sc. phys. nat. Genève (4) 7, 23, 109. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 347.

zurückgeführt. Die Association, die vermuthlich von räumlichen Verhältnissen abhängt, läßt die Drehung zu klein erscheinen.

Eine grössere Discussion hat sich im letzten Jahre über die Charakterisirung der Racemie, Pseudoracemie und partiellen Racemie abgespielt.

Gelegentlich der Beobachtungen über die Umwandlung des neutralen traubensauren Strychnins schlossen A. Ladenburg u. G. Doctor<sup>1)</sup>, daß die allgemein verbreitete Ansicht, wonach eine racemische Säure durch Zusatz einer optisch activen Base oder umgekehrt eine racemische Base durch eine optisch active Säure direct gespalten wird, eine irrthümliche ist. Es entsteht zunächst ein partiell racemisches Salz, das je nach den Temperaturbedingungen auskrystallisirt oder sich spaltet. Danach wäre die „partielle Racemie“ eine ganz allgemeine Erscheinung.

Zur Entscheidung, ob eine inactive spaltbare Substanz eine racemische Verbindung (r) oder ein Gemenge der activen Componenten (dl) ist, bestimmt man die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge des einen activen Componenten (bei derselben Temperatur und in denselben Lösungsmitteln). Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung vor, sind sie gleich, ein enantiomorphes Gemenge.

Wenn aber die Löslichkeit der racemischen Verbindung durch Zusatz des einen Componenten eine Verminderung erfährt, die zufällig gerade durch die Menge des gelösten Componenten compensirt wird, muß zur Entscheidung der Frage, ob „Racemie“ oder „Gemisch“ vorliegt, die Lösung optisch untersucht werden. Ist sie optisch activ, so liegt zweifellos eine racemische Verbindung vor, im anderen Falle ein enantiomorphes Gemenge, wobei selbstverständlich vorausgesetzt wird, daß stets ein Bodenkörper vorhanden ist. Auf diesem Wege wurde nachgewiesen, daß

1. Traubensäure, wie bekannt, racemisch ist: die gesättigte Lösung derselben, mit etwas d-Weinsäure versetzt, erwies sich nach einigen Stunden stark activ.
2. Natriumammoniumracemat blieb einige Stunden, nachdem die gesättigte Lösung mit etwas Natriumammonium-d-tartrat versetzt war, inactiv, ist also zerfallen in d + l-Tartrat.
3. Inactives d,l-Limonen verhält sich ebenso.
4. Inactives Coniin ist sehr wahrscheinlich racemisch.
5. Inactives Pipecolin ist gleichfalls racemisch: „flüssiger Racemkörper“.

Diese Darlegungen Ladenburg's kritisirte H. W. Roozeboom<sup>2)</sup>, indem er Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 50, 539, 864, 1822; Chem. Soc. Journ. 75, 465. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 537, 2172; Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 494.

racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Conglomerate betrachtet.

Er legt den Nachdruck auf die Lösungscurven bei constanter Temperatur, welche den Gehalt der Lösung sowohl an d- als an l-Körpern zum Ausdruck bringen. In Bezug auf die Zustände der flüssigen Körper, wie Limonen, Coniin und Pipecolin, ist der Autor der Ansicht, daß die Löslichkeitsversuche kein geeignetes Mittel zur Entscheidung der Frage nach der Racematur sind; er begründet dies durch Betrachtungen, die im Allgemeinen auf der Phasenregel fußen: Der Unterschied in der Phasenzahl, der bei festen Körpern besteht, zwischen einem inactiven Gemenge (zwei Phasen) und einer racemischen Verbindung (eine Phase) fällt eben bei flüssigen Gemischen weg.

Die theoretischen Erörterungen Roozeboom's über die Schmelzpunkte von optischen Antipoden und den Einfluß von fremden Zusätzen hat M. Centnerszwer<sup>1)</sup> bei seinen Bestimmungen bestätigen können. Auch in den Fällen partieller Racemie wurden indeß Erscheinungen beobachtet, die den bei den wahren racemischen Verbindungen gefundenen entsprechen.

Ferner haben sich J. S. Kipping und W. J. Pope<sup>2)</sup> mit der Erkennung von Racemkörpern beschäftigt.

Die Kritik der Ladenburg'schen Methode betont, daß zwar die Schlußfolgerungen für den Fall einer festen nichtracemischen Mischung des d- und l-Isomeren zutrifft, da es sich hier um zwei feste Phasen in Berührung mit der Lösung handelt, daß aber die flüssigen Verbindungen augenscheinlich vom Nernst'schen Vertheilungsgesetz beherrscht werden. Im Uebrigen weisen die Verfasser auf ihre eigenen Darlegungen in dieser Frage hin<sup>3)</sup>. Auch sie finden, daß Ladenburg den Beweis für die racemische Natur des i-Pipecolins nicht erbracht hat.

Wir fügen hier schließlic noch eine specielle Beobachtung über die racemische Umwandlung des Kaliumracemates hinzu, die J. H. van't Hoff und W. Müller<sup>4)</sup> gemacht haben.

Da häufig eine racemische Spaltung oder Vereinigung durch Temperatursteigerung von Krystallwasserabgabe begleitet ist, wurde folgende Tabelle zusammengestellt:

	Racemat	Tartrat
$C_4H_4O_6K_2$ . . . . .	$2 H_2O$	$\frac{1}{2} H_2O$
$C_4H_4O_6(NH_4)_2$ . . . . .	O	O
$C_4H_4O_6Na_2$ . . . . .	O	$2 H_2O$

Danach kann die K-Verbindung beim Erhitzen unter theilweiser Abgabe des Krystallwassers sich in die Antipoden spalten, wäh-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 29, 715. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3225. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 36, 465; Chem. Soc. Proceedings (1899) 15, 78, 200. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 857.



rend beim Na-racemat die Aussicht vorliegt, daß bei Abkühlung unter Wasseraufnahme die Spaltung erfolgt. Für das Ammoniumsalz läßt sich nichts folgern. Bei der Umwandlung des K-Salzes wurde ein metastabiles Monohydrat (vielleicht identisch mit dem von Pasteur<sup>1)</sup> beschriebenen rhombischen Salz) und in der Mutterlauge das Bihydrat (nach Lang<sup>2)</sup> monosymmetrisch) beobachtet. Beide Hydrate spalten beim Erhitzen (Mono- unweit 30°) Wasser ab. Die Umwandlung der Bihydrate tritt bei 71 bis 78° ein. Die bei etwa 80° sich abscheidenden Krystalle entsprachen der Form nach dem Kaliumtartrat.

Die Ausarbeitung praktischer Spaltungsmethoden hat mehrere Chemiker beschäftigt. Es berichteten W. Marckwald und A. Mc. Kenzie<sup>3)</sup> über eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile. Dieselbe geht von der Ueberlegung aus, daß ein um so beträchtlicher Unterschied im Verhalten zweier optischer Antipoden auftreten wird, wenn bei der Reaction derselben mit einer asymmetrischen Verbindung der Verlauf von der räumlichen Lagerung der Atome in der Molekel der reagirenden Verbindungen abhängt. Als eine solche Reaction ist in besonders hohem Maße die Esterbildung zu betrachten, wie aus dem großen Zahlenmaterial von Menschutkin sowie aus V. Meyer's Arbeiten über aromatische Säuren hervorgeht. Es ergab sich in Uebereinstimmung mit der Erwartung, daß z. B. äquimolekulare Mengen von racemischer Mandelsäure und Menthol nach einstündigem Erhitzen auf 155° eine linksdrehende unveresterte Säure zu isoliren gestatten: d-Mandelsäure verestert sich also mit l-Menthol rascher als die l-Mandelsäure. Die Isolirung der d-Säure aus dem Ester durch partielle Verseifung gelang. In dem leichter verseifbaren Ester lag die d-Säure-l-Mentholverbindung vor, während der schwerer verseifbare Esterantheil die l-Säure lieferte.

In ähnlicher Weise hat P. Walden<sup>4)</sup> operirt:

Aus  $\alpha$ -Brompropionsäurebromid und einer halben Molekel l-Amylalkohol resultirte nach einer halben Stunde ein Brompropionsäureamylester, der  $[\alpha]_D = + 3,2^\circ$  besaß; 4 Mol. Alkohol ergaben nach andauernder Einwirkung einen Ester von  $[\alpha]_D = + 2,99^\circ$  (beides mal  $l = 100$ ). Danach scheint der erste Ester theilweise d-Brompropionsäureamylester zu enthalten.

Methylbernsteinsäure und actives Amyljodid ergaben bei ungenügender Umsetzung einen Ester  $[\alpha]_D = + 1,5^\circ$ , während der aus der Säure, l-Amylalkohol und Salzsäuregas erhaltene

<sup>1)</sup> Ann. Chim. et Phys. (3) 24, 453. — <sup>2)</sup> Ber. d. Wiener Akad. 45 [2], 33. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2130. — <sup>4)</sup> l. c. 32, 2703.

1896

$[\alpha]_D = + 3,5^\circ$  besaß. Der erstere Ester muß demnach ein Gemisch aus dem r-Säure-l-Ester mit wenig l-Säure-l-Ester sein.

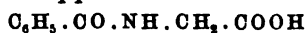
Eine praktische Methode zur Spaltung der racemischen Verbindungen ließe sich aus diesem Versuche nicht ableiten.

E. Fischer<sup>1)</sup> wies auf die große Analogie hin, die zwischen dem Verhalten von Enzymen zu asymmetrischen Verbindungen und der obigen Spaltungsart von Marckwald und Mc.Kenzie besteht. Derselbe Autor zeigte, wie man racemische Amidosäuren<sup>2)</sup> spalten kann:

Da die Amidosäuren selbst gegen active Basen zu indifferent sind, werden die stärker negativen Benzoylderivate dargestellt und mittelst Strychnin und Brucin gespalten. Die Darstellung der Benzoylkörper mittelst Benzoylchlorid (erheblicher Ueberschuß) geht am besten, wenn bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat operiert wird. Es wurden folgende Substanzen isoliert:

Benzoylalanin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ , Schmelzp.  $\tau$  162—163°,  
 $l$  147—148°,  $[\alpha]_D^{20} = 37,5^\circ$  wässrig alkalische Lösung,  
 l-Alanin,  $NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ , Zersp. 297° ( $\tau$  293°),  $[\alpha]_D^{20} = -9,68^\circ$ ,  
 d-Alanin, " " " 297° " " +9,55°.

Versuche, das r-Alanin durch Schimmelpilze zu spalten, waren unbefriedigend. Mittelst der Benzoylverbindung wurden unter Verwendung von Brucin gespalten: Asparaginsäure, Glutaminsäure und Tyrosin, während die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Hippursäure:



entsprechend der Theorie keine Spaltung zeigte.

Die totale Synthese der beiden optisch-activen Tyrosine<sup>3)</sup> wurde dadurch bewerkstelligt, daß zunächst unter Verbesserung der Vorschrift von Erlenmeyer jun. ausp-Oxy- $\alpha$ -benzoylamidozimmtsäure durch Reduction das racemische Benzoyltyrosin dargestellt wurde. Mittelst des Brucinsalzes wurde das Benzoyl-l-Tyrosin gewonnen und aus diesem die Benzoylgruppe mittelst Salzsäure abgespalten. Das l-Tyrosin ist identisch mit dem natürlichen. Zur Gewinnung des Benzoyl-d-Tyrosins wurde der Racemkörper in das Cinchoninsalz verwandelt. Ob das schließlich resultierende d-Tyrosin identisch ist mit der Base, die E. v. Lippmann aus den bleichen Schöfslingen der Zuckerrüben erhalten hat, bleibt noch zu entscheiden.

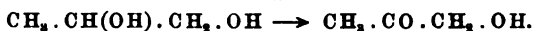
Sehr gute Erfolge erzielten W. J. Pope, S. J. Peachey, A. W. Harvey und E. M. Rich<sup>4)</sup> bei der Spaltung basischer Substanzen durch die Anwendung stark activer Säuren. Ins-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3617. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 2451. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 3638. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 1066, 1093, 1110.

besondere hat sich hierzu die d-Camphersulfosäure, die Bromcampher- und Amidocamphersulfosäure bewährt. Auf einzelne Erfolge werden wir im Folgenden bei den betreffenden Typen eingehen.

#### 1. Asymmetrischer Kohlenstoff in offenen Ketten.

Aus Versuchen von A. Kling<sup>1)</sup> über die Oxydation von Propylglykol durch das Sorbosebacterium geht hervor, daß die Hälfte in Acetol verwandelt wird:



Hierbei scheint das Bacterium von dem aus der d- und l-Form bestehenden Glykol die l-Form zu zerstören, denn bei mehrstündiger Oxydation liefs sich d-Glykol ( $[\alpha_D] = +2,75$  bis  $+3,30^\circ$ ) in der Flüssigkeit nachweisen.

P. Walden setzte seine Untersuchung<sup>2)</sup> über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden fort<sup>3)</sup> und erforschte den Einfluß einer Reihe von Basen auf die Umkehrung des optischen Charakters bei der Hydroxylierung von halogenisirten Säuren. Kalium-, Baryumhydroxyd und Ammoniak hatten bekanntlich z. B. aus l-Chlorbernsteinsäure d-Aepfelsäure erzeugt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate, wobei besonders hervorgehoben ist, daß die eine Gruppe von Basen Aepfelsäuren mit derselben Drehungsrichtung, die andere entgegengesetzt drehende Aepfelsäure liefert. Zu der ersten Gruppe gehört auch das Wasser. Der activen Säure sind gewisse Mengen inactiver beigemischt, was aus der Größe der spezifischen Drehungen deutlich ersichtlich ist.

Bernstein-säure	Base	$[\alpha]_D$ der Aepfelsäure	Bernstein-säure	Base	$[\alpha]_D$ der Aepfelsäure
l-Chlor . . .	$\text{Ag}_2\text{O}$	ca. $-460^\circ$	l-Chlor . . .	$\text{NH}_4\text{OH}$	ca. $+480^\circ$
l-Brom . . .	$\text{H}_2\text{O}$	" $-212^\circ$	l-Chlor . . .	$\text{CuO}$	" $+330^\circ$
l-Brom . . .	$\text{TlOH}$	" $-203^\circ$	l-Brom . . .	$\text{Co}(\text{OH})_2$	" $+301^\circ$
l-Brom . . .	$\text{HgO}$	" $-172^\circ$	l-Chlor . . .	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	" $+170^\circ$
l-Brom . . .	$\text{Hg}_2\text{O}$	" $-130^\circ$	l-Chlor (Brom)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	" $+170^\circ$
l-Brom . . .	$\text{PdO}$	" $-125^\circ$	l-Chlor . . .	$\text{NaOH}$	" $+150^\circ$
l-Brom . . .	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	" $\pm 0^\circ$	l-Chlor . . .	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	" $+133^\circ$
l-Chlor . . .	$\text{RbOH}$	" $+440^\circ$	l-Chlor . . .	$\text{LiOH}$	" $+100^\circ$
l-Chlor . . .	$\text{KOH}$	" $+425^\circ$			

Ferner wurde die gleichzeitige Wirkung mehrerer Alkalien verfolgt. Die Resultate zeigten, daß der optische Effect der angewandten Hydroxylierungsmittel sich nicht als algebraische Summe der spezifischen Wirkungen der einzelnen Basen ergibt. Nach

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 1252—1254. — <sup>2)</sup> Jahrb. 7, 125 (1897). — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1833.

obiger Tabelle hätte l-Brombernsteinsäure mit gleicher Menge  $\text{TiOH}$  und  $\text{KOH}$  i-Aepfelsäure ergeben sollen, ergab aber l-Säure; 2 Mol.  $\text{KOH}$  und 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  gab statt d-Säure l-Säure; nur 4 Mol.  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit Ammoniak ergaben in der That d-Säure.

Aus weiteren Versuchen ging hervor, daß eine etwaige Inversion der l-Säure in die d-Form oder der i-Säure in die active durch Kaliüberschuß (verdünnt oder concentrirt) nicht erzielt wird. Die i-Brombernsteinsäure ergab auch mit dem Gemisch  $\text{KOH}$  oder  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$  keine Activirung. Es wird also nicht etwa nur die eine Componente der i-Säure hydroxylirt. Auch bei Verwendung eines activen Lösungsmittels (l-Amylalkohol) bewirkte  $\text{KOH}$  in der i-Chlorbernsteinsäure keine Activirung. Die ausführliche Discussion der verschiedenen Factoren, welche die eigenartige optische Wirkung der Basen bestimmen, können wir leider hier ebenso wenig bringen wie die Betrachtungen über den Mechanismus der Reaction und die theoretische Beleuchtung der die obigen Reactionen zum Kreisproceß ergänzenden, früher beschriebenen Substitutionen der Hydroxylgruppe durch Chlor bzw. Brom<sup>1)</sup>.

Die optische Drehung der Aepfelsäure im freien Zustande und in Lösungen hat P. Walden<sup>2)</sup> gemessen.

Die freie l-Säure dreht bei bestimmten Temperaturen rechts, bei höheren Temperaturen kann Inactivität und Linksdrehung erzielt werden. Als Lösungsmittel dienten Benzylalkohol allein, sowie in Mischung mit Benzol und mit Schwefelkohlenstoff, Ameisensäure, Aceton, Acetonbenzol, Acetophenon allein und mit Paraldehyd, Aceton und Isobutylalkohol, Aceton und Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäureäthylester, Acetaldehyd und Pyridin.

Man hat es hier mit überaus complicirten Verhältnissen zu thun. Die spezifische Rotation schwankt für die D-Linie von  $+4^\circ$  bis  $-30,0^\circ$ !

Von demselben Autor ist ferner das Verhalten der l-Aepfelsäure beim Erhitzen studirt worden<sup>3)</sup>.

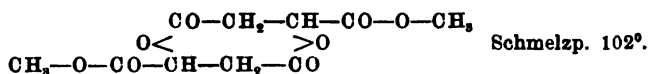
Die käufliche Aepfelsäure giebt bei  $100^\circ$  ein Anhydrid:



$[\alpha]_D = -18,8^\circ$  (Aceton);  $-14,0^\circ$  (Wasser), also höher als Aepfelsäure.

Bei der Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht l-Aepfelsäuremethylester, Siedep.  $143-144^\circ$  ( $b = \text{ca. } 25 \text{ mm}$ );  $[\alpha]_D = -8^\circ$  (100 mm Rohr); derselbe wurde identificirt durch die Ueberführung in die Acetylverbindung. Neben dem durch Spaltung des Anhydrids gebildeten Methylester entstand der Körper:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1855. — <sup>2)</sup> l. c. 2849—2862. — <sup>3)</sup> l. c. 2706.



Derselbe Ester entsteht bei der Veresterung obiger Anhydrosäure mittelst des Silbersalzes und Jodmethyl, sowie aus der unten zu beschreibenden Anhydrosäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4(\text{COOH})_2$ . Die dreibasische Anhydrosäure wurde durch Wasser bei  $115-125^\circ$  in l-Aepfelsäure zurückverwandelt.

l-Aepfelsäure giebt im Vacuum bei höherer Temperatur auch die Anhydrosäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4(\text{COOH})_2$ , die eine milchglasartige, undurchsichtige, weißliche Masse darstellt,  $[\alpha]_D = -16,7^\circ$  (Wasser). Beim Eindampfen der wässerigen Lösung tritt theilweise Aufspaltung ein. Auch diese Säure wurde in den Methylester übergeführt, sowie l-Aepfelsäure aus ihr regeneriert.

Bei kürzerem Erhitzen im Vacuum erleidet demnach l-Aepfelsäure keine Inactivirung, keine stereochemische Umlagerung und keine Spaltung in Fumar- oder Maleinsäure. Bei längerem Erhitzen im Vacuum auf  $180^\circ$  entsteht eine porcellanartige Masse, ein Doppelaceton, Malid:



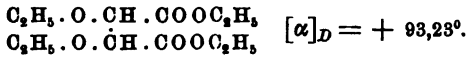
Aufnahme in Wasser und Eindampfen ändert die Drehung nur wenig: (Aceton  $-18,75^\circ$ ). Dasselbe Malid entsteht auch bei kurzem Erhitzen im Vacuum auf höhere Temperatur. Kalilauge verwandelt es in Aepfelsäure. Letztere ist, wie durch Versuche nachgewiesen wurde, im Vacuum theilweise flüchtig, wobei zugleich Fumar- bezw. Maleinsäure mit übergehen.

Aus der Zusammenstellung des Verhaltens der Vogelbeerpäpfelsäure mit dem der Crassulaceensäure (Aberson)<sup>1)</sup> geht hervor, daß beide Säuren im chemischen Verhalten übereinstimmen. Da im optischen Verhalten ein Unterschied besteht, beide Säuren aber gleich stark linksdrehende Anhydride geben, ist an das Antipodenverhältniß nicht zu denken und müssen weitere Versuche angestellt werden, um die Art der Isomerie aufzuklären.

Th. Purdie und W. Pitkeathly<sup>2)</sup> untersuchten verschiedene Alkyljodide in ihrer Wirkung auf Silbermalat und -tartrat. Hierbei wurden in verschiedenen Mengen Substitutionen von Hydroxyl constatirt. Die Bildung solcher Alkyloxyderivate, denen ein relativ hohes Drehungsvermögen zukommt, war schon früher aufgefallen. Nunmehr wurden isolirt aus Aepfelsäure: Aethoxy-, Isobutoxybernsteinsäure; aus Weinsäure: Diisopropoxytartrat. Auch aus den Estern der Säure konnten bei der Ver-

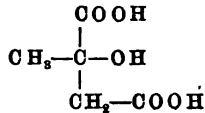
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1433. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 153—161.

wendung von Silberoxyd und Alkyljodid die Alkyloxykörper gewonnen werden. Das Drehvermögen ist recht beträchtlich, z. B. beim d-Diäthoxybernsteinsäureäthylat:



Die starke Vermehrung der Drehgröße findet sich nur bei den Estern und Säuren, nicht aber bei den Salzen.

Die  $\alpha$ -Methyläpfelsäure = Citramalsäure,



haben W. Marckwald und S. Axelrod<sup>1)</sup> mittelst des Brucinsalzes aus der racemischen Säure erhalten.

Die d-Säure ergab für das Na-Licht folgende Werthe:

	I	II	III	IV	V	VI
$[\alpha]$	$= 31,1^\circ$	$30,8^\circ$	$27,5^\circ$	$27,73^\circ$	$25,25^\circ$	$25,90^\circ$
Proc.	$= 49,3$	$35,5$	$26,5$	$14,47$	$7,89$	$4,04$

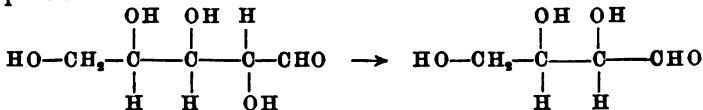
Die Activirung der Säure ist insofern bemerkenswerth, als hier eine Combination vorliegt, die kein Wasserstoffatom mehr in directer Bindung mit dem asymmetrischen Kohlenstoff enthält.

Gelegentlich der Studien über einige complexe Salze der Aepfelsäure und Weinsäure fanden A. Rosenheim und H. Itzig<sup>2)</sup>, daß man in den Berylliumsalzen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erhöhung der Drehung hat. So beträgt z. B. die Molekulardrehung der K-, Na- und  $\text{NH}_4$ -di-Berylliumtartrate 225,3 bis 241,7°.

Aus besonderen Vergleichsmessungen ergab sich, daß solche complexe Verbindungen des Berylliums nur bei mehrbasischen Oxy-säuren, ihren Salzen und Estern auftreten.

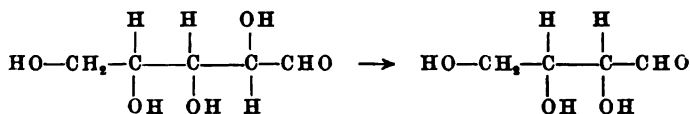
A. Wohl<sup>3)</sup> beschäftigte sich mit dem Abbau der l-Arabinose.

Ueber das Oxim, Nitril etc. wurde die l-Erythrose erhalten, die in ihrer Configuration der Mesoweinsäure bezw. dem Erythrit entspricht:



Die d-Erythrose hat O. Ruff<sup>4)</sup> durch Abbau der d-Arabinose

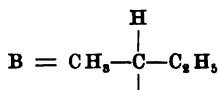
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 712. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 3424. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 3666. — <sup>4)</sup> l. c. 3672—3681.



gewonnen. Die ihr entsprechende d-Erythrinsäure ist wahrscheinlich identisch mit der von Lippmann in den Melassen der Zuckerfabriken aufgefundenen Trioxybuttersäure. Die d-Erythrose liefert bei der Reduction den inactiven Erythrit.

C. Neuberg<sup>1)</sup> empfiehlt als Reinigungsmittel für die Osazone das Pyridin, in dem diese Körper leicht löslich sind. Als Fällungsmittel können dienen: Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, Ligroin, Aether, manchmal auch Wasser. Die Drehwerthe für 0,2 g Osazon in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol zeigen, daß das glucuronsaure p-Bromphenylhydrazin alle Osazone übertrifft: aus der Bestimmung  $-7^{\circ}25'$  ergibt sich  $[\alpha]_D^{20} = -369^{\circ}$ .

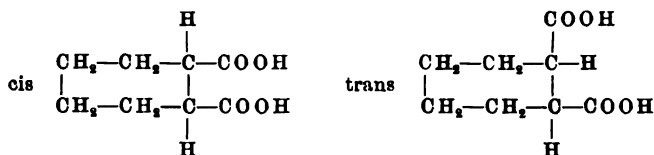
Optisch active secundäre Butylthioharnstoffe hat J. Gadamar<sup>2)</sup> erhalten, indem er mittelst Myrosin aus Löffelkraut Butylsenfö (I) darstellte. Dieses Senfö ist rechtsdrehend  $[\alpha]_D = +55,27^{\circ}$ . Das hieraus gewonnene Butylamin (II) war stets inactiv. Der secundäre Butylthioharnstoff (III) dreht in Alkohol ca.  $23^{\circ}$  nach rechts, der Dibutylthioharnstoff (IV) in alkoholischer Lösung  $41^{\circ}$  nach rechts.



I. B.N.O.S; II. B.NH<sub>2</sub>; III. B.NH.OS.NH<sub>2</sub>; IV. B.NH.OS.NH.B

## 2. Asymmetrischer Kohlenstoff im Ringe.

Mit den Hexahydrophthalsäuren haben sich A. Werner und H. E. Conrad<sup>3)</sup> beschäftigt:



Die Autoren discutiren zunächst die Frage, ob im Hexamethylen ring die sechs Kohlenstoffatome in einer oder mehreren Ebenen liegen. Da die Cishexahydrophthalsäure nicht in optisch active Componenten gespalten werden konnte, hat es den Anschein, als

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3384. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 237, 92. —

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3046.

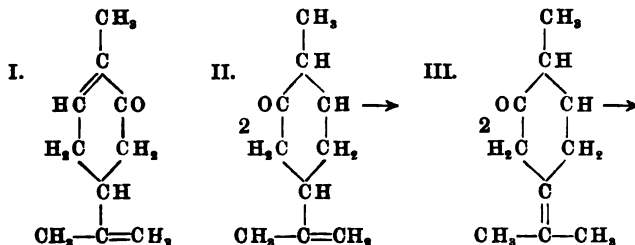
ob die Hexamethylenkohlenstoffe nicht im Sinne von Sachsse<sup>1)</sup> in zweierlei Art räumlich stabil gelagert sind. Die Spaltung der Transsäure gelang mit Hülfe der Chinsalze. Die activen Säuren schmelzen bei 179—183°, die racemische Verbindung bei 215°. Die Drehung ist nicht sehr groß:  $[\alpha]_D = +18,2^\circ$  bezw.  $-18,5^\circ$ . Die Anhydride beider activen Säuren schmelzen bei 164°, r-Anhydrid bei 140°. Die Anhydride drehen im anderen Sinne als die Säure:  $\alpha_D = -76,17^\circ$  bezw.  $+75,8^\circ$ . Die Dimethylester schmelzen unter 0° (r.: 33°)  $\alpha_D = +28,7^\circ$  bezw.  $-29,6^\circ$ ; die Methylstersäuren schmelzen bei 39° (r.: 96°)  $\alpha_D = +26,5^\circ$  bezw.  $-24,8^\circ$ .

Bei der Reduction des Carvons erhielt O. Wallach<sup>2)</sup> das Dicarvelon, ein bimolekulares Keton, das in einer als  $\alpha$ -bezeichneten Modification sowohl aus d- als l-Carvon entsteht. Die optischen Antipoden wurden zur racemischen Form vereinigt. Die  $\beta$ -Form, gleichfalls in den drei Modificationen erhältlich, wurde aus den  $\alpha$ -Formen durch Anlagerung und Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten.

Durch Schwefelsäure erleiden die  $\alpha$ -Formen eine Isomerisation zu einer  $\gamma$ -Reihe. Die Eigenschaften erhellen aus folgender Tabelle:

		$d$	$l$	$i$
$\alpha$	{ Schmelzp. . . . .	148°	148°	120°
	{ $[\alpha]_D$ . . . . .	- 73,9°	+ 73,3°	0
$\beta$	{ Schmelzp. . . . .	206—207°	206—207°	168°
	{ $[\alpha]_D$ . . . . .	+ 79,2°	- 82,8°	0
$\gamma$	{ Schmelzp. . . . .	126°	126°	112°
	{ $[\alpha]_D$ . . . . .	- 213,4°	+ 236,8°	0

Die Deutung der Isomerieverhältnisse liegt noch nicht ganz klar. Aus der Carvonformel I würde sich für die  $\alpha$ -Gruppe II, für die  $\beta$ -Gruppe III ergeben:



während für die  $\gamma$ -Gruppe eine Verschiebung der Aethylenbindung in den Ring und vielleicht eine Enolisirung anzunehmen ist.

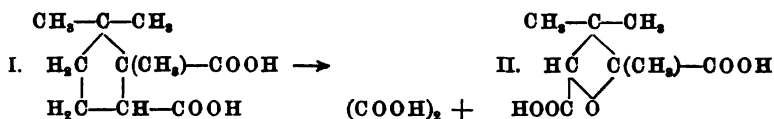
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1363. Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 228.

— <sup>2)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 305, 223, 261.



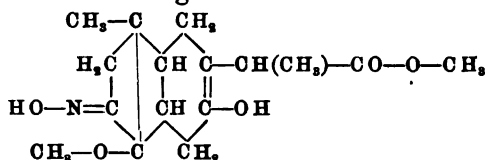
L. Balbiano äufserte sich über die Constitution der Camphersäure<sup>1)</sup>.

Die Bredt'sche Formel wird gegenüber den Discussionen von L. Bouveault<sup>2)</sup> und W. H. Perkin jun.<sup>3)</sup> vertheidigt. Nachgewiesen wird experimentell, daß Camphersäure (I) bei der Oxidation für jede Molekel der Säure  $C_8H_{12}O_6$  (II) eine Molekel Oxalsäure liefert:



Die Säure  $C_8H_{12}O_6$  ist racemisch. *Penicillium glaucum* spaltet sie nicht. Dagegen gelang die Spaltung mittelst der Chininsalze. Der schwerer lösliche Antheil ergab die d-Säure, Schmelzp.  $119^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +5,48^\circ$  (13,116 Proc.; 50 ccn Rohr:  $\alpha = +3,6^\circ$ ). Die alkoholische Mutterlauge des Chininsalzes lieferte die l-Säure, die nicht ganz farblos erhalten wurde. Schmelzp.  $117-119^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 3,35^\circ$  (11,9334 pet. 50 ccn Rohr:  $\alpha = -2^\circ$ ).

Bei der Oximirung des Santonsäuremethylesters ( $[\alpha]_D = -52,33^\circ$ ) erhielt E. Wedekind<sup>4)</sup> zwei Producte, von denen das eine die normale Verbindung:



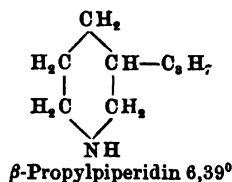
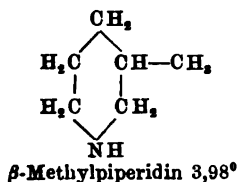
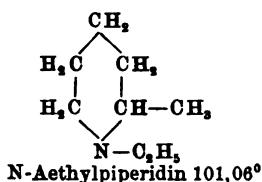
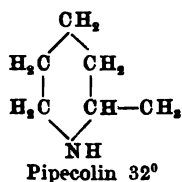
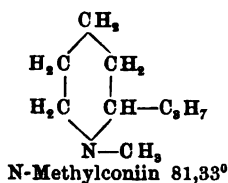
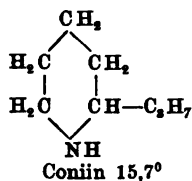
darstellt; dieses schmilzt bei  $158-159^\circ$  und dreht in alkoholischer Lösung nach links:  $[\alpha]_D = -40,6^\circ$ . Der zweite Körper enthält eine Molekel Wasser, das nicht als Krystallwasser austreibbar ist. Er schmilzt bei  $193-194^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +18,15^\circ$ . Bei den Spaltungsversuchen mit verdünnter Schwefelsäure trat Verseifung ein. Die Oximidogruppe blieb erhalten, wobei Unterschiede in Bezug auf Gröfse und Vorzeichen der Rotation beobachtet wurden. Das erste Oxim war nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure inactiv, nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden war Inversion eingetreten  $[\alpha]_D = +21,62$  (7,6 proc. Lösung); nach drei Stunden  $42,5^\circ$  (1,6 proc.); dieser Werth erschien weiterhin constant. Das zweite Oxim ergab eine Steigerung der Drehgröfse bis auf  $+72^\circ$ , als es analog behandelt wurde.

Während die Anlagerung von Alkylen an den  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Kohlenstoff des Piperidinringes eine verhältnißmäßige ge-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1017. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 17, 990. —

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. 73, 796. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1411.

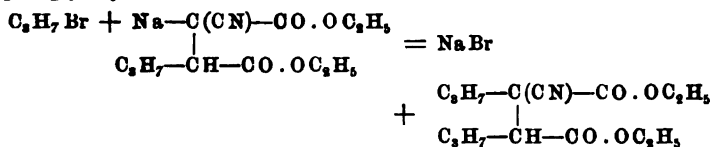
ringe Steigerung der optischen Activität hervorruft, äußert sich der Ersatz des Imidwasserstoffs durch Alkyl sehr bedeutend:



W. Hohenemser und R. Wolffenstein<sup>1)</sup> sind der Ansicht, es sei nicht ausgeschlossen, daß der stark richtende Einfluß, den das Stickstoffatom auf das Drehungsvermögen in den vorliegenden tertiären Basen gegenüber den secundären ausübt, direct zusammenhängt mit dem erheblichen Anwachsen des Stickstoffvolumens beim Uebergang vom secundären in den tertiären Zustand.

### b) Optisch-inactive Körper.

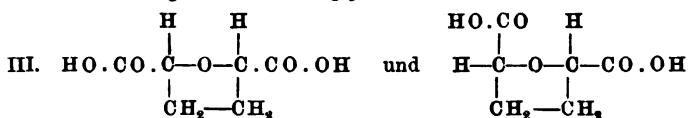
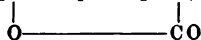
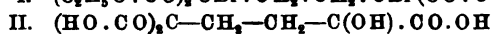
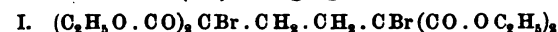
Von der Diisopropylbernsteinsäure, die K. Auwers<sup>2)</sup> nur in einer Modification erhalten konnte, haben neuerdings W. A. Bone und C. H. G. Sprankling<sup>3)</sup> zwei Formen isolirt. Diese bilden sich bei der Hydrolyse des aus Isopropylbromid und Natrium-isopropylcyanbernsteinsäureesters erhältlichen Esters:



<sup>1</sup>) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2520. — <sup>2</sup>) Jahrb. 6, 143 (1896). — <sup>3</sup>) Proc. Chem. Soc. 15, 149.

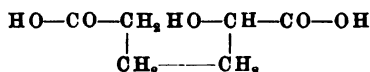
Die trans-Säure schmilzt bei 226° ( $K = 0,0108$ ), die cis-Säure bei 171–172° ( $K = 0,2255$ ). Von beiden Säuren existiren eigene Anhydride. Das trans-Anhydrid wird durch Essigsäureanhydrid in das der cis-Form übergeführt. Daß in der cis-Säure die Carboxyle sehr nahe an einander gedrängt sind, geht aus dem hohen  $K$ -Werthe hervor. Diese elektrolytische Dissociationsconstante ist die höchste, die seither bei alkylirten Bernsteinsäuren beobachtet wurde.

B. Lean<sup>1)</sup> hat den ersten Fall von cis-trans-Isomerie am hydrirten Furanring constatirt. Der Dibrombutantetracarboxyester (I) lieferte bei der Verseifung ein Monolacton (II), welches unter Kohlensäureabgabe in die Tetrahydrofuran-dicarbonsäure (III) überging.

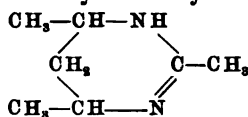


Schmelzpunkte 123–125° und 93–95°.

Die niedriger schmelzende Säure steht in genetischem Zusammenhange zu dem einzigen Monohydrat, Schmelzpunkt 63–64°, dem die folgende, nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Formel zukommen dürfte:



Das Anhydrotrimethyltetrahydropyrimidin:

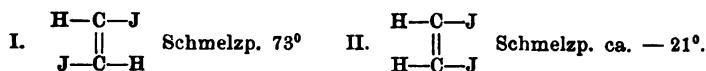


existirt in zwei Formen, die G. Harries und T. Haga<sup>2)</sup> durch die Eigenschaften ihrer Salze charakterisirt haben.

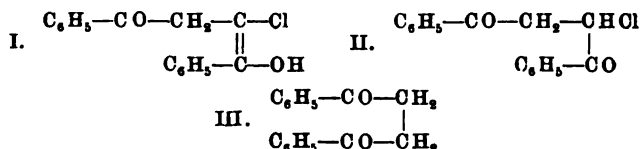
## II. Typus der Aethylenbindung.

E. H. Keiser<sup>3)</sup> erhielt aus Acetylen und Jod neben dem bekannten Jodid I ein flüssiges Isomeres, dem er die Formel II ertheilt:

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 197. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1194.  
— <sup>3)</sup> Amer. chem. Journ. 21, 261.

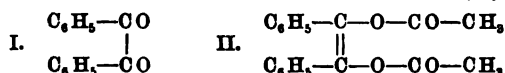


Ob die beiden Formen des Chlordiphenacyls (I), Schmelztp.  $117^{\circ}$  und Schmelztp.  $154-155^{\circ}$ , auf cis-trans-Isomerie oder Tautomerie (II) zurückzuführen sind:



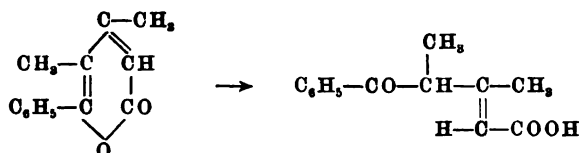
lassen C. Paal und H. Stern<sup>1)</sup> unentschieden. Aus beiden Formen wurde bei der Reduction Diphenacyl (III) erhalten. Das entsprechende Jodderivat konnte nur in einer Form isolirt werden.

Aus Benzil (I), Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure, Eisessig und Zinkstaub entstehen zwei Stilbendiacetate (II):



Die schwer lösliche Form schmilzt bei  $153^{\circ}$ , die andere bei  $120^{\circ}$ . Umlagerungsversuche waren erfolglos<sup>2)</sup>.

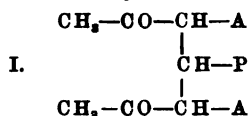
Aus Dimethylphenylcumalin erhielt U. Bossi<sup>3)</sup> zwei Dimethylbenzoylcrotonsäuren:



Dieselben werden als fumaroid, Schmelztp.  $101^{\circ}$ , und als maleinoid, flüssig, bezeichnet. Salzsäure führt die letztere Form theilweise in die erstere über.

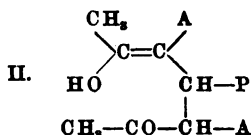
Die sechs theoretisch möglichen inactiven Benzalbisacetylacetone hat R. Schiff<sup>4)</sup> dargestellt und ihre Configurationsbestimmungen zu begründen versucht.

A bedeutet Acetyl; P Phenyl.

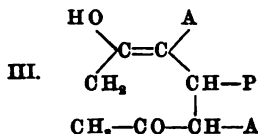


<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 531. — <sup>2)</sup> J. Thiele, Liebig's Ann. d. Chem. 306, 143. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 29, I, 1. — <sup>4)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 309, 206.

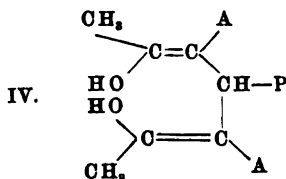
Diketo; sehr unbeständig, Schmelzpunkt 163°. Eisenchlorid färbt weder in der Kälte noch in der Hitze.



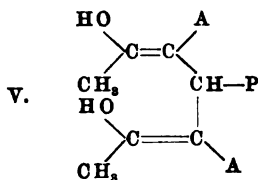
Trans-keto-enol; Schmelzp. 182°. Eisenchlorid färbt in der Kälte erst nach langer Zeit, in der Wärme sogleich.



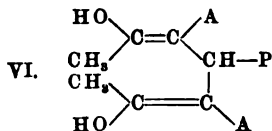
Cis-keto-enol; Schmelzp. 123°, verhält sich ähnlich wie II.



Trans-trans-Dienol; Schmelzp. 91°, entsteht aus II, wird von Eisenchlorid sofort tiefroth gefärbt.



Cis-trans-Dienol; Schmelzp. 93°, entsteht aus III, Eisenchlorid färbt sofort.



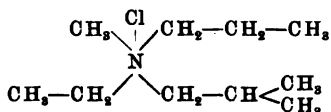
Cis-cis-Dienol, Schmelzp. 125°; Eisenchlorid färbt sofort.

Außerdem wurden noch eine bei 168° und eine bei 110 bis 112° schmelzende Modification beobachtet. Diese stellen wahrscheinlich den alleotropen Gleichgewichtszustand von II und IV bzw. III und V dar.

### III. Typus des asymmetrischen Stickstoffs.

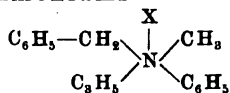
Die Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs hat im letzten Jahre einen bedeutenden Fortschritt erzielt.

J. A. Le Bel<sup>1)</sup> hat nunmehr die von W. Marckwald<sup>2)</sup> angezweifelte optische Activität des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids durch genauere Angaben der Cultureinzelheiten aufser Zweifel gestellt:

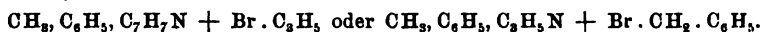


Das Mislingen mancher Versuche ist vermuthlich auf die Anwesenheit der giftigen sogenannten  $\beta$ -Verbindung, die manchmal vorherrscht, zurückzuführen. Als spaltender Mikroorganismus fungirte *Penicillium glaucum*. Die Cultur gedeiht besonders in essigsaurer Lösung.

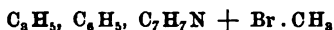
Durch systematische Untersuchung der Addition von Halogenverbindungen an secundäre und tertiäre Basen hat E. Wedekind<sup>3)</sup> einmal die Frage nach der Raumerfüllbarkeit am fünfwerthigen Stickstoff zu klären unternommen und in dieser Beziehung bemerkenswerthe Resultate erzielt, dann aber namentlich die Existenz von Stereoisomeren beim vollständig asymmetrischen Stickstoff nachgewiesen. Durch gleichzeitige eingehende krystallographische Beobachtungen von A. Fock sind diese interessanten Gebilde scharf charakterisirt worden. Zur Zeit existiren je zwei Paare von Chloriden, Bromiden und Jodiden (X) des Benzylallylmethylphenylammoniums



Die der  $\alpha$ -Reihe angehörigen Salze sind unter einander völlig isomorph. Sie entstehen bei folgender Reihenfolge der Verkettung:



In der  $\beta$ -Reihe, bei der die Reihenfolge:



eingehalten wurde, sind Chlorid und Bromid gleichfalls isomorph, während für das Jodid vorläufig die isomorphe Modification noch fehlt. Dasselbe scheint dimorph aufzutreten.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 548. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 560. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 511, 517, 722, 1409, 3561.

Nachdem von Wedekind auch die genetischen Beziehungen der einzelnen Angehörigen der beiden Reihen experimentell aufgeklärt wurden, glückte es W. J. Pope und S. J. Peachey<sup>1)</sup>, durch Umsetzung mit d-campfersulfosaurem Silber von der  $\alpha$ -Reihe die optischen Antipoden zu isoliren. Das zuerst ausfallende Salz liefert die d-, das leichter lösliche die l-Form. Folgende Daten mögen die Activität illustriren:

$$[\alpha]_D \begin{matrix} \text{J} & \text{Br} \\ \text{d} + 52,4^\circ & + 68,6^\circ \\ \text{l} - 51,4^\circ & - 67,3^\circ \end{matrix}$$

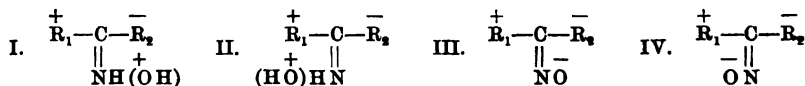
Das zur Spaltung dienende  $\alpha$ -Jodid wird nicht als racemisch, sondern als gewöhnliches pseudoracemisches Gemisch der d- und l-Form angesprochen. In der  $\beta$ -Reihe ist die Spaltung in optisch-active Körper nicht geglückt.

Auf die Beschreibung anderer isomerer Formen, die sich bei der Wahl anderer Basen ergaben, sowie auf die theoretische Verwerthung des Materials für die Begründung von „Stickstoffmodellen“ kann hier nur hingewiesen werden<sup>2)</sup>.

#### IV. Typus der Gruppe C=N.

Die Erörterung der elektrostatischen Verhältnisse führt bei den Oximen, die ja sowohl sauren als basischen Charakter besitzen, dazu, daß sie je nach der Reaction des Lösungsmittels bald als Kationen, bald als Anionen fungiren müssen<sup>3)</sup>.

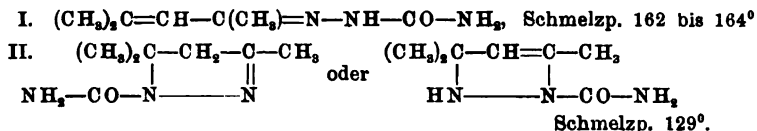
Denkt man sich danach die positive bzw. negative Ladung am Sauerstoff localisirt, so erhält man folgende Schemata:



In saurer Lösung wird I, in alkalischer Lösung II am stabilsten sein. Der Unterschied von  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  braucht nicht absolut zu sein, er kann auch in lediglich größerer oder geringerer Aufnahmefähigkeit für die elektrischen Ladungen bestehen. Die aus den Dissociationsconstanten anderer R-Verbindungen abgeleitete Scala stimmt im Wesentlichen mit der von Hantzsch aus den chemischen Beziehungen der Radicale zur Oximgruppe abgeleiteten Scala der Stabilität überein. Für die freien Oxime ergibt sich aus Ueberlegungen und aus Thatsachen, daß die Stabilität sich so äußert, als ob eine positive (Kation-) Ladung am Oximsauerstoff eingetreten wäre.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 767; Chem. Soc. Journ. 75, 1127. — <sup>2)</sup> E. Wedekind in der oben S. 88 citirten Monographie. — <sup>3)</sup> R. Abbey, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 291.

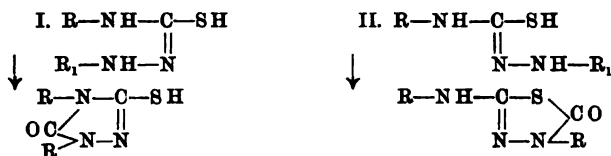
Während Mesityloxyd mit Hydroxylamin zwei stereoisomere Oxime giebt, stehen die beiden Semicarbazone im Verhältniß der Structurisomerie:



Ersteres wird durch Säuren in die Componenten zerlegt, letzteres nicht<sup>1)</sup>.

W. Marckwald setzte seine Untersuchungen über stereoisomere Thiosemicarbazide fort<sup>2)</sup>.

Die Unterscheidung der labilen Antiform I von der stabilen Synform II wird auch bei kleinen Mengen sicher durch die Phosgenreaction erzielt. Die Antiform liefert nach der Umsetzung eine Ammoniaklösung, in der Salzsäure eine voluminöse Fällung von Imidobiazolonylmercaptan hervorruft:



Diese Verhältnisse gelten für die Diphenylsemicarbazide, ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ), während die acylirten Thiosemicarbazide ( $\text{R}_1=\text{CO}-\text{X}$ ), die nur in einer Form existiren, Umwandlungsproducte ergeben, die auf einen Uebergang der Synform in die Antiform hinweisen. Die alkylierten Thiosemicarbazide ( $\text{R}_1=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) existiren gleichfalls nur in einer Form, ihnen dürfte die Antiform als stabile zukommen. Es wurden an einer grösseren Reihe von Einzelfällen folgende Regeln aufgefunden:

- I. Phenylhydrazin vereinigt sich mit Senfölen stets zu labilen Thiosemicarbaziden der Antiform, die sich durch Erhitzen oder durch Kochen mit Spuren von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung zur stabilen Synform umlagern.
- II. Ist die Parastellung des Phenylhydrazins besetzt, so verhalten sich die Hydrazine wie die Muttersubstanz.
- III. Ist die Ortho- oder Metastellung besetzt, so entstehen nur stabile Thiosemicarbazide der Synform.
- IV. Von der Natur des Senföls, ob aliphatisch oder aromatisch, ob in o-, m- oder p-Stellung substituiert, ist die

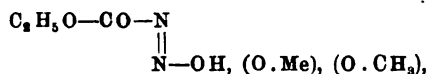
<sup>1)</sup> M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 610; C. Harries und F. Kaiser, l. c. 32, 1338. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 1081—1089; vergl. l. c. 25, 3098.



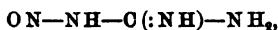


Die Nitrosamine (Pseudodiazohydrate) sind Nichtleiter ohne Indicatorreaction; nicht direct, sondern erst nach der Umlagerung mit trockenem Ammoniak salzbildend; bei gewöhnlicher Temperatur von Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid nicht verändert, also vergleichbar den echten Nitrokörpern. Hierher gehören die seither als Isodiazohydrate bezeichneten Benzolderivate, deren Name abgeändert werden muß, ferner wahrscheinlich auch die entsprechenden heterocyklischen Verbindungen, z. B. der Thiazol- und Harnsäuregruppe. Wirkliche Nitrosaminsalze:  $C_6H_5-N(Me)-NO$ , scheinen aber überhaupt nicht zu existiren. Die Untersuchung erstreckte sich auf:

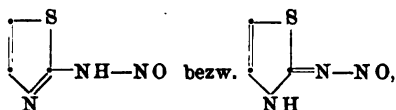
Antidiazomethan:



Nitrosoguanidin:

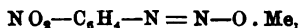


Diazothiazolhydrate erscheinen als Nitrosamine:



ebenso Diazouracil.

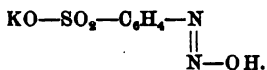
Paranitroantidiazobenzol-Natrium, -Kalium:



Parabromphenylnitrosamin:



Beim diazosulfanilsauren Salz bleibt die Classification unentschieden. Wahrscheinlich ist es ein Antidiazohydrat:



### Tautomerie.

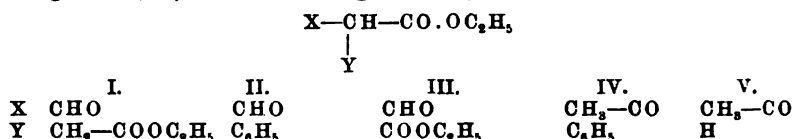
In seiner dritten Abhandlung über Tautomerie schlägt L. Knorr<sup>1)</sup> vor, tautomere Substanzen, welche als Gemische von wechselseitig sich umlagernden Isomeren erkannt worden sind, als „allelotrope“ Gemische zu bezeichnen. Die „Pseudomerie“ stellt einen

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 306, 336.

Grenzfall der „Allelotropie“ dar und alle Tautomerieerscheinungen müssen als Allelotropie oder Pseudomerie gedeutet werden. Ueber die genau untersuchten fünf Formen des Diacetbernsteinsäureesters ist schon berichtet worden<sup>1)</sup>. Die Stabilitätsgrenzen derselben scheinen mit den Schmelzpunkten zusammenzufallen.

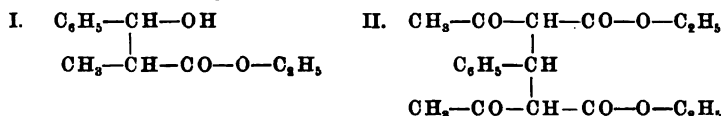
Die in Lösungen stattfindenden Erscheinungen der Tautomerisation haben sich nach J. W. Brühl<sup>2)</sup> als sehr brauchbar erwiesen, um die Lösungsvorgänge an sich zu untersuchen. Hierbei konnten drei verschiedene Arten von Medien unterschieden werden: I. solche, die außerordentlich wenig wirken, z. B. Chloroform; II. sehr schwach und langsam tautomerisirende: Benzol, Bromnaphthalin, Schwefelkohlenstoff; III. alkoholische, die das Enol verhältnißmäßig schnell ketisiren. Auf die interessanten Beziehungen zur Ionen-theorie und zur Dielektricität kann hier nicht eingegangen werden.

Den Einfluß der Lösungsmittel auf die Constitution des Acetessigesters und ähnlicher Substanzen hat W. Wislicenus<sup>3)</sup> untersucht und gefunden, daß beim Formylbernsteinsäureester (I), Formylphenylessigester (II), Formylmalonester (III),  $\alpha$ -Phenylacetessigester (IV) und Acetessigester (V) dasselbe Gesetz herrscht:



Aus dem Vergleich von Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether und Benzol nach einer colorimetrischen Methode, die auf der Eisenchloridfärbung beruht, ergab sich, daß nicht oder schwach dissoziirende Lösungsmittel die Enolform begünstigen bzw. erhalten. Dem Grade nach ist die Wirkung aber sehr verschieden.

R. Schiff<sup>4)</sup> berichtigte seine früheren Angaben<sup>5)</sup> dahin, daß die aus den drei isomeren Benzal-Anilin-Acetessigestern (Schmelzp. 104, 78 und 95°) durch geringe Mengen Natriumäthylat erhaltenen drei isomeren Körper (Schmelzp. 150, 134 und 120°) nicht isomere Phenylcarbinolacetessigester (I), sondern Benzalbisacetessigester (II) sind:

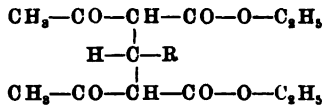


Die Körper geben in alkoholischer Lösung mit wässriger Eisenchloridlösung zunächst gar keine, nach längerer Zeit eine

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 7, 138 (1897). — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2326. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 2837. — <sup>4)</sup> l. c. 32, 332. — <sup>5)</sup> l. c. 31, 605.

rothviolette Färbung. Der Zeit nach tritt diese zuerst beim Körper Schmelzp.  $120^{\circ}$ , dann bei dem vom Schmelzp.  $134^{\circ}$  und zuletzt bei der bei  $151^{\circ}$  schmelzenden Modification ein. Letztere ist die „gewöhnliche“<sup>1)</sup>, die durch Erwärmen der anderen mit Acetanhydrid entsteht. Die isomeren Formen bilden sich gleichzeitig aus Acetessigester, Benzaldehyd und Piperidin bezw. Dipropylamin. Eine vierte Modification, Schmelzp.  $142^{\circ}$ , wurde aus der wässerigen Lösung des Dinatriumbenzal-bis-acetessigesters (vom Schmp.  $151^{\circ}$ ) bei der Zersetzung mit überschüssigen Mineralsäuren erhalten (Essigsäure liefert die Ausgangsform). Außerdem wurde in den letzten löslichen Portionen ein Isomerengemisch vom Schmelzintervall 90 bis  $112^{\circ}$  isolirt.

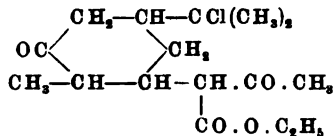
P. Raabe<sup>2)</sup> charakterisirte folgende Fälle von Desmotropie:



Beim Benzyliden- ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) acetessigester: „Keto“, Schmelzp.  $152^{\circ}$ ; „Enol“, Schmelzp. circa  $60^{\circ}$ , im Gegensatz zu „Keto“ spielend leicht löslich in Aether.

Aethyliden- ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) acetessigester: „Keto“, Schmelzp.  $80^{\circ}$ , „Enol“, rhombische Blättchen, Schmelzp. 60 bis  $61^{\circ}$ .

Auch von dem aus Acetessigester und Carvon unter dem Einfluß von Salzsäure entstehenden Product<sup>3)</sup>:

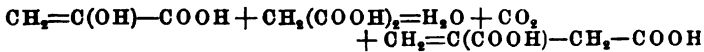


existiren zwei Formen: „Keto“: Schmelzp.  $146^{\circ}$ ; „Enol“: ölig. Alle die Enolformen zeigen die charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid.

Dafs die Benztraubensäure auch in der tautomeren Form



reagiren kann, geht aus Versuchen von K. Garzarolli-Thurnlackh<sup>4)</sup> hervor. Bei der Umsetzung mit Malonsäure entsteht Itaconsäure:



<sup>1)</sup> A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2583; vergl. E. Knövenagel, Liebig's Ann. d. Chem. 281, 25. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 84. — <sup>3)</sup> H. Goldschmidt und E. Kisser, l. c. 20, 489. — <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 20, 467.

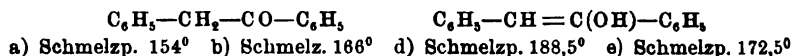
Die für Enolformen charakteristische Färbung mit Eisenchlorid ist auch bei der Brenztraubensäure unter gewissen Cautelen erzielbar.

Benzalanilin giebt mit Dibenzylketon:



drei isomere Additionsproducte. F. E. Francis<sup>1)</sup> hält die Verbindung vom Schmelzp. 164,5° für die reine Keto-, die vom Schmelzp. 182,5° für die reine Enolform. Ob der dritte Körper, Schmelzp. 174,5°, der keine Eisenchloridreaction zeigt, ein Gemisch beider Formen oder ein Stereoisomeres ist, bleibt unaufgeklärt.

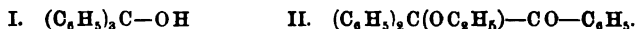
Analoge Verbindungen wurden aus Desoxybenzoin erhalten:



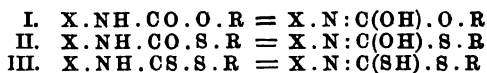
H. Biltz<sup>2)</sup> wies nach, daß das aus Chloral und Benzol und aus Diphenylmethankalium und Benzoylchlorid erhaltliche Product nicht, wie verschiedene Forscher meinten, Triphenyläthanon (I), sondern, wie er schon früher behauptet hatte, Triphenylvinylalkohol (II) ist:



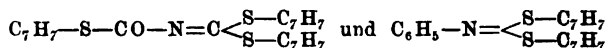
Es scheint also die Oxymethylenform durch die beiden Phenylgruppen begünstigt zu werden. Der Beweis wurde auf chemischem Wege geführt. Durch die elektrische Absorption nach Drude erwies sich der Körper gleichfalls als Hydroxylderivat. Als Beweismittel konnte die letztere Methode jedoch nicht dienen, da es auch Hydroxylkörper giebt, die nicht absorbiren, wie z. B. Triphenylcarbinol (I), und wiederum hydroxylfreie, die doch absorbiren, wie z. B. Phenylbenzoinäthylat (II):



Während es bisher noch nicht gelungen ist, die Gruppen I und II in tautomere Formen überzuführen, gelingt dies nach E. Fromm und M. Bloch<sup>3)</sup> ganz leicht durch Natronlauge und Halogenalkyl im Falle III:

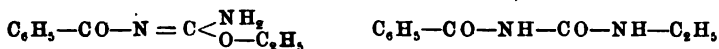


Repräsentanten des letzteren Falles liegen vor bei Trithiobenzylderivaten:



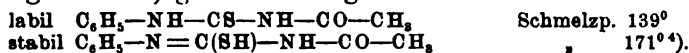
<sup>1)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 865. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 651. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 2212; vergl. M. Busch und E. Lingenbrinck, l. c. 2620.

A. E. Dixon<sup>1)</sup> bezeichnet als „Pseudoharnstoffe“ die Imidoderivate von Estern der Carbaminsäuren, z. B.:



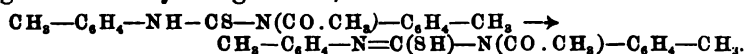
Pseudo = Iso<sup>2)</sup>: Schmelzp. 74–75°      Normal: Schmelzp. 114–115°

Die Tautomerie der acydilirten Thioharnstoffe hat A. Hegershoff<sup>3)</sup> genauer verfolgt:



Die erste Form geht, schon wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in die zweite über.

Die Isomerie wurde auch bei Tolylderivaten, ferner bei Homologen des Acetyls angetroffen, z. B.:

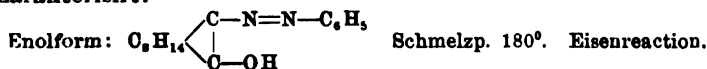


P. C. Freer<sup>5)</sup> stellte die Reactionen zusammen, welche die Keton- und Aldehydphenylhydrazone geben und unterscheidet zwei Classen:

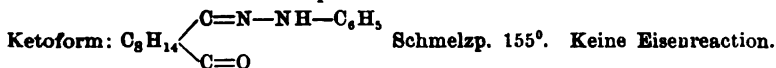


Die einen werden durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt, so z. B. Aceton-, Methyläthylketon- und Acetophenonderivate, die anderen, z. B. die Abkömmlinge des Brenztraubensäure- und des Acetessigesters nicht. Mit Benzoylchlorid geben die oxydierbaren nicht krystallisierende Körper, die in Dibenzoylphenylhydrazin überführbar sind, die anderen aber reagiren mit Benzoylchlorid erst oberhalb 165°. Acetylchlorid ersetzt in den Körpern II die beiden Wasserstoffe, dagegen bildet die I. Classe monoacetylrte Derivate der monosubstituirten Phenylhydrazine.

Desmotrop-Isomerie beim Campher(-methylen-)phenylhydrazon hat M. Betti<sup>6)</sup> beobachtet und folgendermaßen charakterisirt:



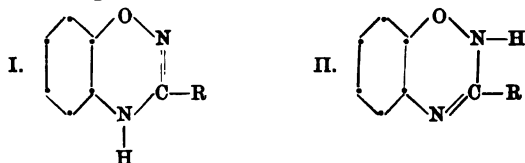
Keto-Enolmischform: Schmelzp. 165°. Eisenreaction.



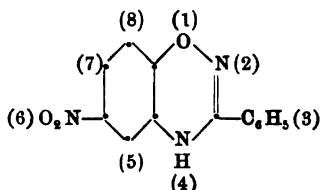
<sup>1)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 375. — <sup>2)</sup> F. B. Dains, Amer. Chem. Soc. Journ. 21, 136. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3649. — <sup>4)</sup> Miquel, Bull. soc. chim. (1) 25, 250. — <sup>5)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 14–84. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1995.

Ueber die wechselseitige Umlagerung wurden nähere Mittheilungen gemacht.

Farbenerscheinungen deuten nach A. Werner und Th. Herberger<sup>1)</sup> darauf hin, daß Derivate des Benzazoxins I in solche des Typus II übergehen:



So tritt das 3-Phenyl-6-nitro-2.4.4'-Benzazoxazin:



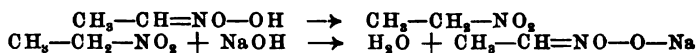
bald in rothbraunen pleochroitischen Prismen, bald in gelben Prismen oder Blättchen, die büschelförmige Aggregate bilden, auf. Beide Formen haben die gleiche Zusammensetzung, färben sich bei 168° dunkelroth und schmelzen bei 173°.

Die Erscheinungen bleiben aus, wenn der bewegliche Wasserstoff durch weniger bewegliche Gruppen, z. B. Kohlenstoffradicale, ersetzt ist.

A. Hantzsch führt in einer Abhandlung: „Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen“<sup>2)</sup> aus, daß auch dort, wo Tautomerie nicht zur Desmotropie wird, also nicht beide Modificationen isolirbar und vergleichbar sind, die Constitution eindeutig bestimmt werden kann, wenn das eine Isomere ein Elektrolyt (Säure oder Base), das andere ein Nicht-elektrolyt ist. So lassen sich durch die Messung der Leitfähigkeit auch die Uebergänge Schritt für Schritt verfolgen, wie am Beispiel des Phenylnitromethans:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=NO—OH}$   
ausgeführt wird.

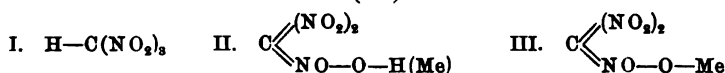
Auch der Uebergang bei Isonitroparaffinen:



ist meßbar.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2888. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 575.

Wenn sich eine undissociierte Säure als solche, ohne constitutive Veränderung, unter Salzbildung dissociiert, so ist dieser Vorgang eine Function der Zeit. Lässt sich ein Einfluss der Zeit bei der Salzbildung constatiren, so ist dies ein Beweis dafür, daß sich die betreffende Molekel bei oder vor der Salzbildung intramolecular verändert: die undissociierte Substanz und ihre Ionen sind constitutiv verschieden. Solche Säuren werden als „Pseudosäuren“ bezeichnet. „Ionisationsisomerie“ liegt vor, wenn eine Pseudosäure (Wasserstoffverbindung im nicht dissociirten Zustande I) Ionen der structurisomeren wahren Säure (II) bildet, die selbst nur in den Salzen (III) in festem Zustande existirt:



Mit diesen Erscheinungen werden auch die Farbenverhältnisse der Körper in Beziehung gebracht.

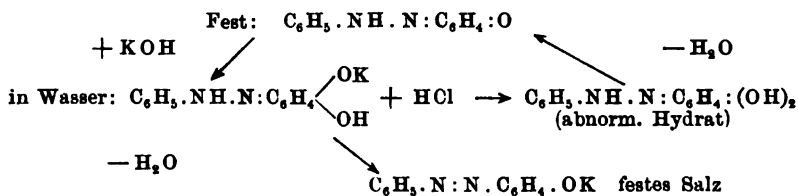
Auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie weisen hin: abnorm große und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissoziationsgrade und -konstanten bei tautomeren Stoffen.

A. Hantzsch charakterisierte ferner die echten Antidiazohydrate (I) als Elektrolyte, echte Säuren, reaktionsfähig gegen Phosphorchloride, Acetylchlorid und Ammoniak:



II. Echte primäre Nitrosamine; nicht Elektrolyte, aber Pseudo-säuren, reactionslos gegen die drei genannten Agentien.

Für Oxyazobenzol gilt folgendes Schema:



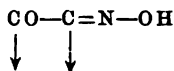
Die Anwendung der Anschauungen und der experimentellen Prüfungen<sup>1)</sup> erstreckt sich auf 1. Nitro- und Isonitrokörper; 2. Cyan- und Isocyanverbindungen; 3. Lactame und Lactime; 4. Oxyazokörper; 5. Antidiazotate und Nitrosamine; 6. Nitrolsäuren; 7.  $\alpha$ -Oxi-

<sup>1)</sup> A. Lucas, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 600; A. Veit, l. c. 607; A. Rinckenberger, l. c. 628; G. Osswald, l. c. 641.

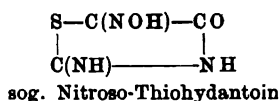
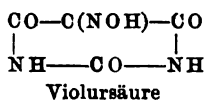
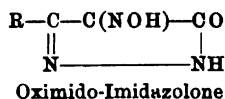
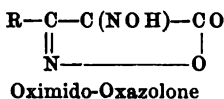


midoketone; 8. Chinonoxime; 9. Keton-Enol-Fälle; 10. Pseudoammoniumbasen. Eine weitere Abhandlung<sup>1)</sup> bezieht sich auf Phenole und ihre Substitute.

Nach J. Guinchard<sup>2)</sup> ist die Bildung rother bis violetter Salze aus farblosen Säuren bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe:



als Ringgliederbestandtheile, z. B.



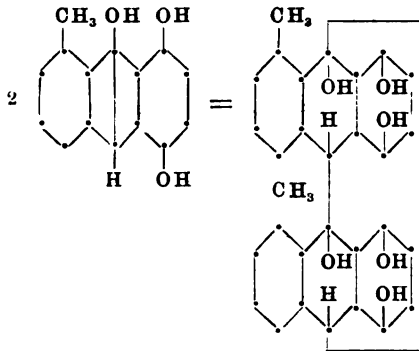
Auf die Betrachtungen im Sinne der Ionentheorie und die anzunehmende Structurverschiedenheit der Salze gegenüber der Muttersubstanz (Hantzsch's Pseudosäuren) kann hier nur hingewiesen werden.

## Polymerie.

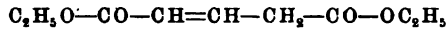
W. R. Orndorff und H. A. Megraw<sup>3)</sup> beobachteten, daß ebenso wie Anthracen<sup>4)</sup> und Anthranol auch das  $\beta$ -Methylantracen sich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes polymerisirt. Das Dimethyldianthracen schmilzt unter Zersetzung bei 228 bis 230° und geht bei dieser Temperatur und auch schon bei längerem Kochen seiner Anisol- oder m-Xylollösung in die einfache Form über. Es zeigt keine blaue Fluorescenz und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bekanntlich sind manche in directem Sonnenlichte gebildete Pflanzenstoffe, wie Emodin, Chrysophansäure, Derivate des  $\beta$ -Methylanthracens. Es liegt daher die Vermuthung nahe, daß diese Körper sich von der bimeren Form ableiten.

Die Polymerisation des Chrysarobins durch Essigsäure oder Essigsäureanhydrid denkt sich O. Hesse<sup>5)</sup> folgendermaßen:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3066. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 1723. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 152. — <sup>4)</sup> Dieses Jahrb. 5, 760 (1895). — <sup>5)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 309, 74.

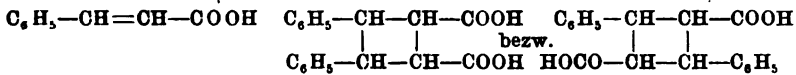


Beim Versuche, den Glutaconsäureester mit Ameisensäureester zu condensiren:

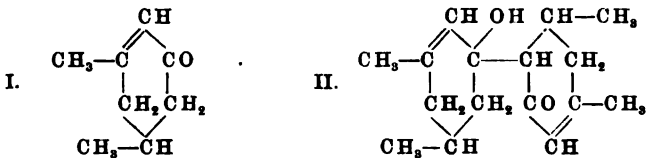


trat einfach Polymerisation<sup>1)</sup> ein. Das Product ist bimer, siedet bei  $224^\circ$  ( $b = 22^{\text{mm}}$ ) und liefert eine mit der Glutaconsäure bimere Säure, Schmelzp.  $207^\circ$ .

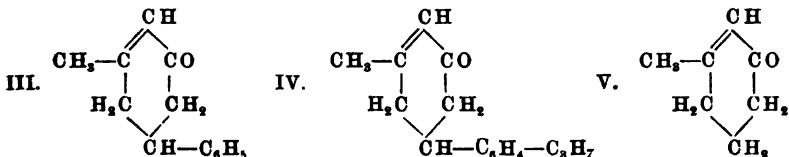
Dies erinnert an das Zimmtsäure-Truxillsäureverhältniß:



E. Knövenagel und E. Reinecke<sup>2)</sup> erhielten bei verschiedenen Reactionen statt des primär zu erwartenden Dimethylcyclohexenons I das Bimere II:

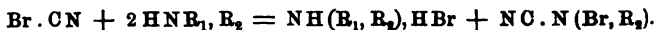


Auch das Methylphenylcyclohexenon III polymerisirt sich in ähnlicher Weise, ferner das Methylphenylisopropylphenylcyclohexenon IV, nicht aber das Methylcyclohexenon V:

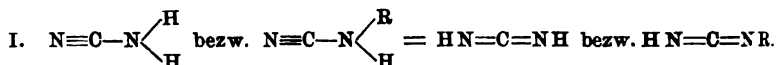


<sup>1)</sup> H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2301. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 418.

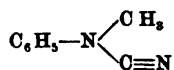
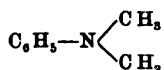
O. Wallach<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Bromcyan auf secundäre Basen eine Anzahl von Derivaten des Cyanamids dargestellt:



Diese Körper sind im Vacuum unzersetzt flüchtig, es fehlt ihnen die Tendenz zur freiwilligen Polymerisation, die die Mutter-substanz zeigt. Letztere ist augenscheinlich der Tautomerisation fähig (I), die secundären Derivate sind es nicht:



Der dreifach gebundene Stickstoff, als Ersatz für Wasserstoff betrachtet:



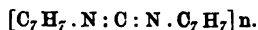
schwächt den basischen Charakter der Verbindungen stark ab.

Aus den Studien P. Lemoult's<sup>2)</sup> über die Polymerisation der Cyanverbindungen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Bei allen Polymerisationen findet Wärmeentwicklung statt. Mit Ausnahme vom Na-Cyanat ist auch der Uebergang des Cyanatzustandes in den Cyanuratzustand stets von Wärmeentwicklung begleitet. Die Polymerisation führt zu beständigeren Verbindungen als die Ausgangskörper sind.

2. Aus den Einzelheiten ist zu ersehen, daß a) von allen Verbindungen, welche ihre chemische Function nicht ändern, die sich polymerisirenden wenigstens 30 Cal. entwickeln. b) Wenn bei denselben Körpern bei der Polymerisation nur 10 Cal. entwickelt würden, findet sie nicht statt. c) Bei denjenigen Körpern, welche ihre chemische Function ändern, findet die Polymerisation sogar statt, wenn nur 8 bis 9 Cal. entwickelt werden.

Cyanurchlorid entsteht in Chloroformlösung aus Blausäure und Chlor nur, wenn das Chloroform etwas Alkohol enthält (1 Proc.). Sonst bildet sich nur Cyanchlorid<sup>3)</sup>. o-Carboditolyimid ist, frisch bereitet, ein Oel, Siedep. 200° (b = 15 mm), es polymerisirt sich leicht zu einer festen weißen Masse<sup>4)</sup>:



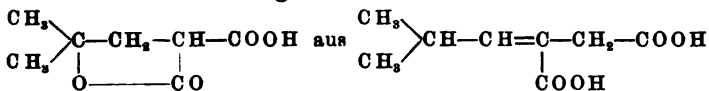
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1872. — <sup>2)</sup> Ann. chim. [7] 16, 338. —

<sup>3)</sup> O. Diels, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 693. — <sup>4)</sup> Fr. B. Dains, Amer. Chem. Soc. Journ. 21, 136.

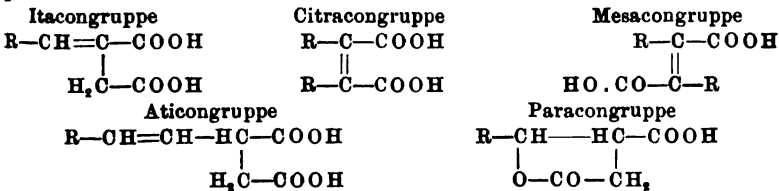
## Umlagerungen.

Aus der großen Untersuchung von R. Fittig: „Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren“ (IV. Abhandlung)<sup>1)</sup> sei Folgendes hervorgehoben: Durch Brom in Chloroformlösung wird bei der Mitwirkung von directem Sonnenlicht Citraconsäure in ätherischer Lösung rasch in Mesaconsäure verwandelt. Bei den homologen Säuren wurden Chloroformlösungen, in denen die Citrasäure leicht, die Mesasäure schwer löslich ist, verwendet. Bei einigen Säuren betrug die Umwandlung bis zu 93 Proc., bei anderen 70 bis 80 Proc. Die Dimethylcitraconsäure liefert unter allen Bedingungen eine viel geringere Ausbeute an Mesasäure als die anderen Citrasäuren. Dimethylmaleinsäure existirt bekanntlich nicht, ihr Anhydrid, die Pyrocinchonsäure, ist, wie alle diese Anhydride, zu der Umlagerung nicht befähigt. Die Dimethylfumarsäure wird merkwürdiger Weise durch die beschriebene Reaction in Pyrocinchonsäure zurückverwandelt. Der Process ist also auch umkehrbar. Bromwasserstoffbildung spielt bei diesen fermentartigen Wirkungen des Brom keine Rolle.

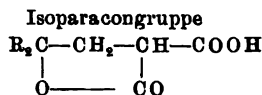
Aus dem reichen Versuchsmaterial sei noch erwähnt, daß Itaconsäureanhydrid, im Vacuum oder unter Luftdruck geschmolzen, bei raschem Abkühlen immer einige Procente Citraconsäureanhydrid liefert. Auf diesem Wege wurde auch die Phenylcitraconsäure aus dem Phenylitaconsäureanhydrid gewonnen. Das Anhydrid der ersteren lagert sich im reinen Zustande, über den Schmelzpunkt erwärmt, wieder in das Phenylitaconsäureanhydrid um. Die Anhydride der Citraconsäuren sind mit Wasserdampf flüchtig. Durch Erhitzen mit Chlor- oder Bromwasserstoff und durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure werden die Itaconsäuren in die Paraconsäuren, aus denen sie dargestellt waren, zurückverwandelt: Nur die Isopropylitaconsäure macht wieder einmal eine Ausnahme: sie geht in eine einbasische Lactonsäure über:



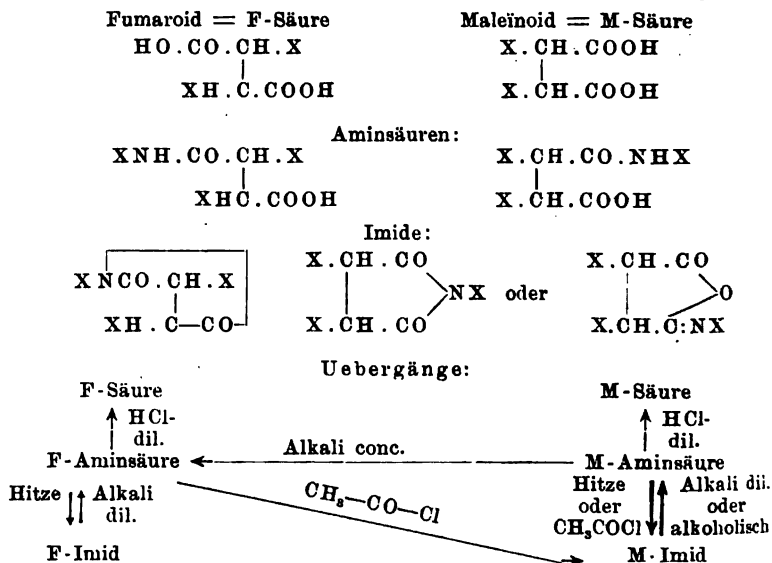
Diese neue Gruppe von Lactonsäuren wird als die der „Isoparaconsäuren“ bezeichnet:



<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 304, 117—339; 305, 1—63.



Um die Bedingungen festzustellen, unter denen sich stereoisomere Dicarbonsäuren durch ihre Imide charakterisiren lassen, hat K. Auwers gemeinschaftlich mit F. Mayer und F. Schleicher<sup>1)</sup> die Anile und Anilsäuren einer größeren Zahl substituierter Bernsteinsäuren untersucht. In stereochemischer Beziehung sind folgende Umlagerungen von Wichtigkeit:



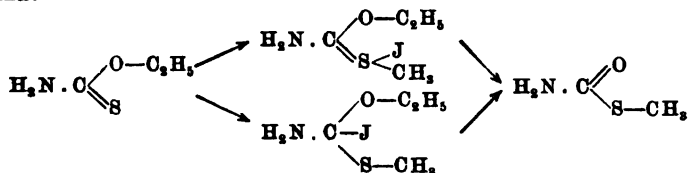
Die M-Aminsäuren werden, jedoch nicht immer, durch alkoholisches Alkali in die F-Imide übergeführt.

Analoge Verhältnisse wurden bei der d-Camphersäure und l-Isocamphersäure beobachtet. Da nur die Camphersäuren Anhydride liefern, die Isocamphersäuren aber nicht, konnte man seither von letzteren keine Aminsäuren auf dem gewöhnlichen Wege darstellen. Diese Derivate können nunmehr mit Leichtigkeit gewonnen werden, indem man die entsprechenden Aminsäuren der Camphersäuren umlagert. Analog wie bei den oben erwähnten Bernsteinsäuren wird die mal. Campheranilsäure mit Alkali in die isomere fumaroide Form umgelagert. Diese, die l-Isocampheranilsäure, liefert kein eigenes Anil, sondern das der gewöhnlichen

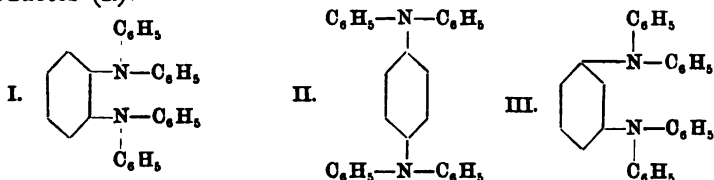
<sup>1)</sup> Liebigs Ann. d. Chem. 309, 317—347.

Campheranilsäure. Es existirt ebenso, wie das Anhydrid, das Anil also nur in einer Form.

Die Umlagerung der Thiocarbaminsäureester in die isomeren Thiolverbindungen durch die Einwirkung von Halogenalkylen illustriren H. L. Wheeler u. B. Barnes<sup>1)</sup> durch folgendes Schema:



Bei der Umsetzung von Diphenylaminkalium mit ortho-Dichlorbenzol bildete sich nur wenig des normalen Substitutionsproductes (I.):



Mit Paradichlorbenzol aber entstanden in annähernd gleichen Mengen die beiden Isomeren II. und III. Es hat also hier eine intermoleculare Umlagerung stattgefunden, wie sie von Istrati<sup>2)</sup> schon für das p-Dichlorbenzol beobachtet war.

A. Hantzsch u. R. Kalb<sup>3)</sup> verstehen unter „Pseudobasen“ die Isomeren echter Basen, die sich von letzteren durch Abwesenheit der eigentlichen Basenreactionen, namentlich also durch elektrische Indifferenz, unterscheiden. Die Ammoniumhydrate werden nach dem Grade ihrer Beständigkeit und nach der Art ihres Zerfalles in drei Classen getheilt:

1. Stabile, auch im undissociirten, festen Zustande beständig; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydrats: Tetraalkylammoniumhydrate.

2. Labile mit Tendenz zum Uebergang in Anhydride vom Ammoniaktypus: Mono-, Di-, Trialkylammoniumhydrate<sup>4)</sup>.

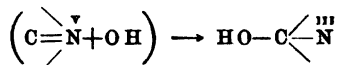
3. Labile mit Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten. Hierher gehören die meisten festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 141. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 3, 186. —

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3109; vgl. Th. B. Baillie u. J. Tafel, l. c., S. 3207. — <sup>4)</sup> Vergl. A. Hantzsch u. Sebaldt, Zeitschr. f. physik. Chem.

30, 258.

Acridinreihe entstehen, sowie viele, die sich aus Farbstoffen von chinoider Natur bilden. Die Umwandlung wird durch folgende Zeichen charakterisirt:



Die Salzbildung findet unter Constitutionsänderung statt:



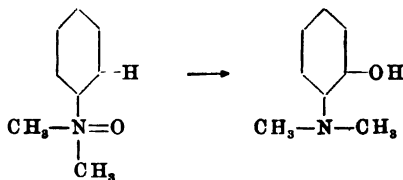
Der directe Beweis für diese Auffassung liegt in Folgendem:

In einigen, wenn auch seltenen Fällen läßt sich die Existenz der ersten Ammoniumbase, welche der festen Pseudobase isomer ist, mit aller Schärfe als primäre, direct aus den Ammoniumsalzen gebildete Form nachweisen, allerdings nur in wässriger Lösung. Dieses äußerst starke, zusammengesetzte Alkalihydrat von allen wesentlichen Eigenschaften des Kalihydrats isomerisirt sich als labile Form mehr oder minder schnell zu der stabilen indifferenten Pseudobase.

Die Tendenz zur Isomerisation ringförmiger Ammoniumhydrate in Pseudobasen verhält sich im Allgemeinen umgekehrt, wie die Festigkeit des Ringes, dem der Ammoniumstickstoff eingefügt ist. Alkylpyridiniumhydrate sind am stabilsten, Alkylchinolinium- und Isochinoliniumhydrate gehen langsam in die Pseudoform über, Alkylacridiniumhydrate so rasch, daß nur besonders „schwerfällige“ Molekeln, wie z. B. die Basen aus Phenylacridin, vorübergehend in Form der echten Ammoniumhydrate bestehen.

Die normalen Diazoverbindungen<sup>1)</sup> entsprechen in allen wesentlichen Punkten den Pseudoammoniumverbindungen.

Die Isomerisation des Dimethylanilinoxys zu Dimethylamidophenol, die in geringem Betrage bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd und von Formaldehyd stattfindet:

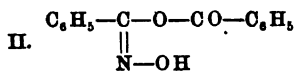
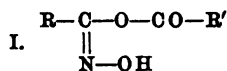


stellt nach den Entdeckern<sup>2)</sup> das gleiche Phänomen dar, das sich durch die bekannten Untersuchungen von Zd. Skraup<sup>3)</sup> an der

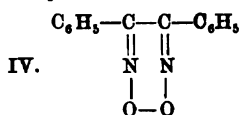
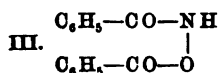
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3132. — <sup>2)</sup> E. Bamberger u. F. Tschirner. Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1889. — <sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 12, 107.

Maleinsäure ergeben hatte. Die Erscheinung würde danach so zu deuten sein, daß auslösende Schwingungen hier von Molekeln derselben Substanz ausgingen, die bei der energiereichen Molekel des Dimethylanilinoxids unter theilweiser Abgabe des Energieinhalts zu einer Umordnung in den stabileren Verband führt.

A. Werner u. W. Skiba<sup>1)</sup> wiesen nach, daß der Eintritt von Chlor oder der Nitrogruppe, gleichgültig ob er in R oder R' erfolgt, eine Stabilitätsverminderung der Verbindungen I:



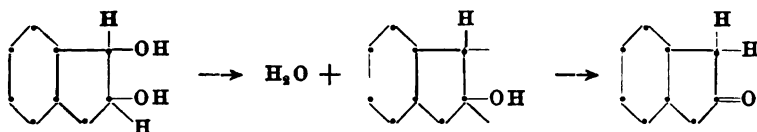
zur Folge hat. Bei der Umlagerung der Verbindung II entsteht neben der schon früher nachgewiesenen Benzoylbenzhydroxamsäure III Benzoëssäure und Benzylldioximhyperoxyd IV:



Tritt die Nitrogruppe in einen der aromatischen Kerne ein, so wird die Bildung der Acylhydroxamsäure (III) zurückgedrängt, die Bildung des Dioximhyperoxyds (IV) günstig beeinflusst. Dieser Einfluss ist um so größer, wenn die Substitution im Kerne des Hydroximsäurechlorids stattgefunden hat. Ferner ist die Wirkung von der Parastellung aus viel intensiver als von der Metastellung aus.

### Abspaltungen.

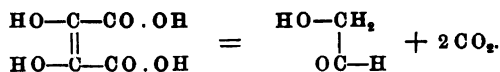
Die Abspaltung von Wasser aus dem Hydrindenglycol führt zum  $\beta$ -Hydrindon<sup>2)</sup>:



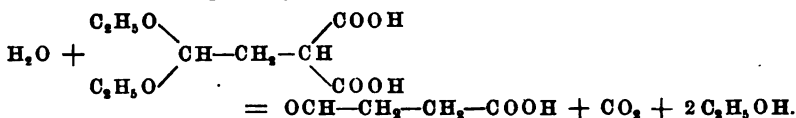
Bei der Spaltung der Dihydroxymaleinsäure durch Wasser bildet sich neben der als Polymerisationsproduct des Glycolaldehyds anzusehenden Hexose<sup>3)</sup> noch eine krystallinische Substanz, Schmelzpunkt 95 bis 97°, von süßem Geschmack. Diese wird als der Glycolaldehyd<sup>4)</sup> angesprochen:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1854. — <sup>2)</sup> F. Heusler u. H. Schieffer, l. c. 32, 30. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. 71, 376. — <sup>4)</sup> H. J. N. Fenton u. H. Jackson, l. c. 75, 575.





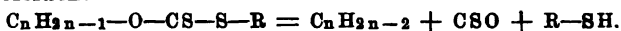
Die  $\beta$ -Aldehydopropionsäure gewannen W. H. Perkin u. C. H. G. Sprankling<sup>1)</sup> als einen bräunlichen Syrup, der Fehling'sche Lösung reducirt. Luftsauerstoff führt die Verbindung in Bernsteinsäure über. Die Entstehung der  $\beta$ -Aldehydosauren beruht auf der Spaltung von Acetalmalonsäuren:



Die im freien Zustande sehr wenig beständige Dimethylanilinsulfinsäure zerfällt nach A. Michaelis u. P. Schindler<sup>2)</sup> leicht in Thionyldimethylanilin:

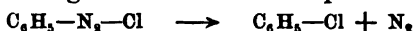


Eine neue Methode, die einen glatten Uebergang von einem Alkohol zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff gestattet, beruht nach L. Tschugaeff<sup>3)</sup> auf der Spaltung, welche gewisse Xanthogenderivate bei der trockenen Destillation erleiden:



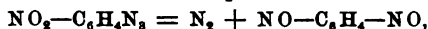
So wurde z. B. Menthen neben Menthylmercaptan aus dem Menthylxanthogensäuremethylester erhalten.

Um die Amidogruppe über die Diazogruppe durch Chlor zu ersetzen, bedienen sich E. Votocek u. E. Zenisek<sup>4)</sup> statt des fertigen Gemisches von Kupfer und Kupferchlorür (Sandmeyer, Gattermann) der Elektrolyse einer Kupferchloridlösung mit Kupferkathode in Gegenwart der Diazokörper. Die Ausbeuten:



sind besser als nach dem Gattermann'schen Verfahren.

Orthonitrodiazoimide zerfallen leicht unter Stickstoffentwicklung in o-Dinitrosokörper,



welche ungleich beständiger sind als die Mononitrosoverbindungen<sup>5)</sup>.

Während bekanntlich Formylchloridoxim (I) sehr leicht in Salzsäure und Knallsäure zerfällt:



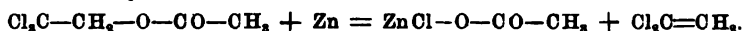
<sup>1)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 11. — <sup>2)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 310, 149. —

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3332. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 485. —

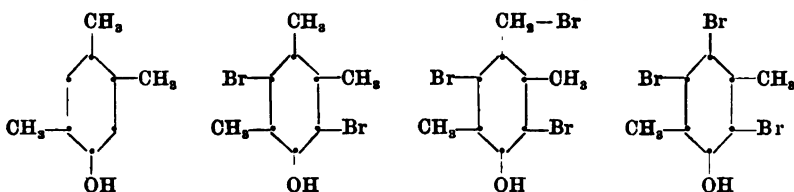
<sup>5)</sup> Th. Zincke u. Ph. Schwarz, Liebig's Ann. d. Chem. 307, 30.

sind die Alkyl- und die Acylderivate (II) unzersetzt destillirende Körper, aus denen bisher direct Chlorwasserstoff nicht abgespalten werden konnte <sup>1)</sup>.

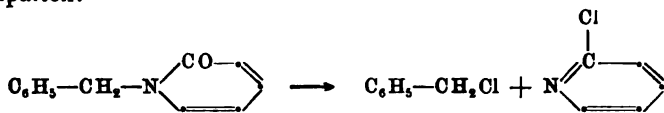
Die Spaltung  $\alpha$ -trihalogen substituierter Alkohole gelingt am besten durch Zinkspäne in alkoholischer Lösung. Z. Jocitsch u. A. Faworsky <sup>2)</sup> erhielten so u. A. unsymmetrisches Dichloräthyl:



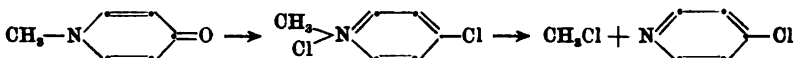
Bromirt man Phenole bei höherer Temperatur im offenen Gefäße, wobei der entwickelte Bromwasserstoff Feuchtigkeit anziehen kann, so tritt eine Abbaureaction ein. K. Auwers u. O. Anselmino <sup>3)</sup>, die diese Gesetzmäßigkeit aufgefunden haben, illustriren dieselbe für das Pseudocumenol folgendermaßen:



O. Fischer <sup>4)</sup> theilte mit, daß Phosphorpentachlorid überall da, wo sich Alkylpyridine oder -chinoline in  $\alpha$ -N-Alkylpyridone etc. überführen lassen, das Pentachlorid in der Hitze Halogenalkyl abspaltet und  $\alpha$ -Chlorpyridine resp. -chinoline liefert. Wie die Alkyle wird auch das Benzylradical abgespalten:



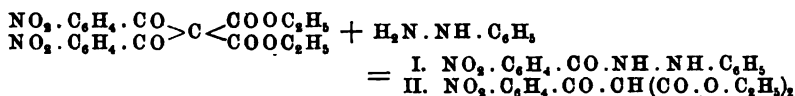
Die  $\gamma$ -Pyridone dagegen geben ungespaltene Dichloride:



Erst bei höherer Temperatur findet der zuletzt formulierte Zerfall statt.

A. König und A. Reifert <sup>5)</sup> beobachteten, daß der Di-o-nitrobenzoylmalonester durch Phenylhydrazin ebenso gespalten wird, wie durch Ammoniak <sup>6)</sup>:

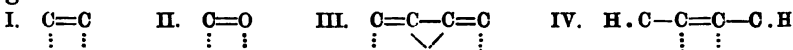
<sup>1)</sup> H. C. Biddle, Liebig's Ann. d. Chem. 310, 1. — <sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 998. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3587. — <sup>4)</sup> l. c. 32, 1297. — <sup>5)</sup> l. c., 782. — <sup>6)</sup> C. A. Bischoff u. O. Rach, l. c., 17, 2789.



### Additionen.

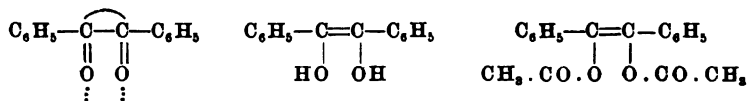
Eine „Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen“ hat J. Thiele in einer längeren Abhandlung<sup>1)</sup> entwickelt. Das Bestreben war hierbei, bekannte Thatsachen heterogener Natur unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Für die Additionserscheinungen ist dieses nunmehr gelungen. Ich muß es mir hier versagen, die Theorie im Auszuge zu bringen und beschränke mich daher lediglich auf den Grundgedanken, der sich folgendermaßen präcisiren läßt:

Körper mit Doppelbindungen verwenden zwar zwei Affinitäten jedes der beiden Atome zur Bindung, aber nicht in vollem Betrage. Es bleibt mithin an jedem Atome noch ein Affinitätsrest oder eine „Partialaffinität“, die zur Ursache der Additionsfähigkeit wird, was etwa durch folgende Symbole (I, II) ausgedrückt werden kann:



Bei benachbarten Doppelbindungen wird Wasserstoff oder Brom nur an den Enden addirt: es haben sich also die Partialaffinitäten der mittleren Kohlenstoffatome „ausgeglichen“ (III). Diese mittlere Doppelbindung ohne Partialaffinitäten wird als „inactive“ bezeichnet, die beiden anderen dagegen als „conjugirte“. Wenn nun an den Enden des Systems III Addition stattfindet, so werden an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsreste frei, wodurch eine „active“ Doppelbindung IV entsteht.

Die Addition von Wasserstoff an Benzil<sup>2)</sup> muß im Einklange mit Obigem zunächst zu einem Stilbendiol führen, das in der That in der Form seiner beiden (geometrisch isomeren) Acetate gefaßt wurde:

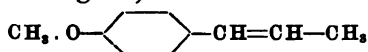


Bei der Hydrirung des Acetylens in Gegenwart von Nickel erhielten P. Sabatier und J. B. Senderens<sup>3)</sup> u. A. Aethylen und Aethan, ferner flüssige Aethylen-, Methan- und

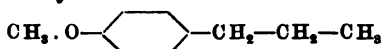
<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 306, 87—142; 308, 213; vgl. J. W. Brühl, l. c., 308, 203. — <sup>2)</sup> l. c., S. 142. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 1173.

Benzolderivate, deren Zusammensetzung ähnlich der des natürlichen Petroleums ist.

Die Addition von Wasserstoff mittelst Natrium und Alkohol verwandelt nach A. Klages<sup>1)</sup> Anethol:

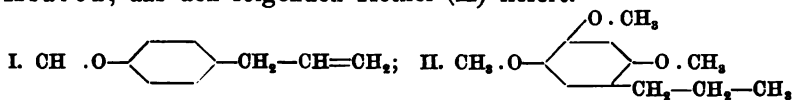


in p-Propylphenylmethyläther:

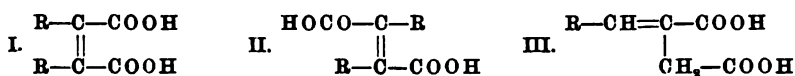


Dieser ist nicht identisch mit der Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , die Landolph<sup>2)</sup> aus Anethol und Borfluorid erhalten hat.

Estragol (I) ist der gleichen Reduction nicht fähig, wohl aber Asaron, das den folgenden Aether (II) liefert:

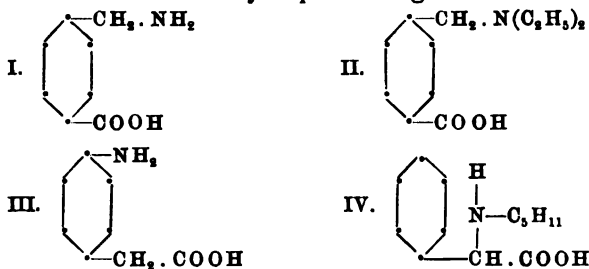


Die Addition von Wasserstoff an die ungesättigten zweibasischen Säuren:



führt stets zu derselben substituirten Bernsteinsäure, am leichtesten gelingt die Reduction bei der Citracongruppe (I), nicht ganz so leicht in der Mesacongruppe (II) und den größten Widerstand zeigen die Itaconsauren (III)<sup>3)</sup>.

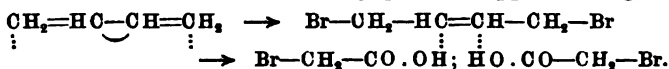
Während die p-Benzylaminocarbonsäure (I) und ihr Diäthylproduct (II) bei der Einwirkung von Natrium auf Amylalkohol stereoisomere Hexahydroproducte geben:



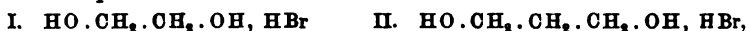
wird die Phenylamidoessigsäure (III) in Phenylamylamidoessigsäure (IV) verwandelt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1436. — <sup>2)</sup> l. c. 13, 145. — <sup>3)</sup> R. Fittig, Liebig's Ann. d. Chem. 304, 127. — <sup>4)</sup> A. Einhorn, C. Ladisch, St. C. Papastavros, H. Pfeiffer, l. c., 310, 194, 211, 218.

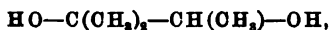
J. Thiele<sup>1)</sup> hat durch die Oxydation zu Bromessigsäure nachgewiesen, daß das aus Butadien entstehende feste Dibromid ein 1.4-Additionsproduct ist, was im Einklange mit der oben erwähnten Theorie von der conjugirten Doppelbindung steht:



Nach W. Mokiewsky<sup>2)</sup> giebt Bromwasserstoff sowohl mit Aethylenglycol als mit Trimethylenglycol krystallinische Additionsproducte:

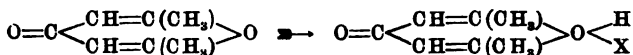


die in einer geschlossenen, mit Bromwasserstoff gefüllten Capillare bei 50 bis 53° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Trimethyläthylenglycol:



giebt kein krystallinisches Additionsproduct. Wir haben hier also wieder eine auffallende Wirkung der Methylgruppen.

J. N. Collie u. Th. Tickle<sup>3)</sup> haben aus Dimethylpyron durch directe Addition verschiedener Säuren ohne Austritt von Wasser krystallisirbare Salze erhalten:



In sehr verdünnter wässriger Lösung zerfallen die Producte in ihre Componenten. Unter Zugrundelegung der obigen Formel nehmen die Autoren vierwerthigen Sauerstoff an und leiten die Körper ab von einem hypothetischen „Oxoniumhydrat“,  $\text{OH}_3-\text{OH}^{(4)}$ .

S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp<sup>5)</sup> erhielten krystallinische Additionsproducte der Schwefelsäure mit Bernstein-, Mesacon- und Benzoësäure. In denselben ist je eine Molekel Schwefelsäure gebunden, Zimmtsäure liefert ausser einer derartigen Verbindung noch Nadeln von der Formel I:

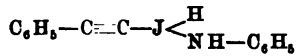


Fumarsäure ein Additionsproduct II, welches sich zum mikrochemischen Nachweise der Fumarsäure eignet.

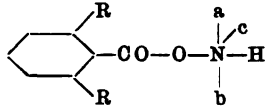
Verbindungen des Phenols mit Chlorcalcium und zahlreichen anderen anorganischen und auch organischen Körpern, in denen das Phenol die Rolle des Krystallwassers spielt, sollen zur Isolirung und Trennung der Phenole dienen<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 308, 336. — <sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 904. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 710. — <sup>4)</sup> Vgl. Theer- u. Farbenchemie, Abschnitt Cinchonimidfarbstoffe. — <sup>5)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 211. — <sup>6)</sup> Chem. Werke vorm. H. Byk, D. R.-P. 100418.

Dem Additionsproducte aus Anilin und Jodphenylacetylen ertheilt J. U. Nef<sup>1)</sup> die Formel eines Jodoniumderivats:

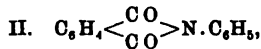
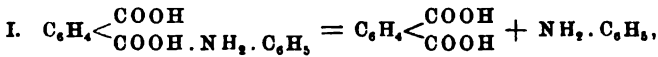


L. L. Lloyd u. J. J. Sudborough<sup>2)</sup> stellten Salze von di-orthosubstituirten Benzoëssäuren mit organischen Basen dar, um zu erfahren, ob ein hindernder Einfluss der Substituenten R auftritt:



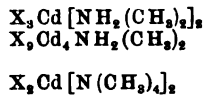
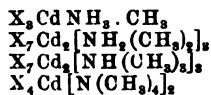
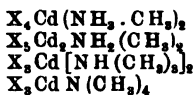
Es ergab sich jedoch, daß es nur auf die Stärke der Säure ankommt. So liefert z. B. Benzoëssäure mit Tribenzylamin und m-Nitroanilin kein Salz, wohl aber 2.4.6-Tribrombenzoëssäure. Keine Salzbildung trat ein zwischen Benzoëssäure und m-Bromanilin, Diäthylanilin, Pseudocumidin, Tribenzylamin; m-Nitrobenzoëssäure mit Tribenzylamin; Trinitrobenzoë- und Tribromaminobenzoëssäure mit 2.4- und 2.6-Dibromanilin und Diphenylamin.

Während phtalsaures Anilin beim Erwärmen auf 90 bis 100° quantitativ in Anilin und Phtalsäure zerfällt (I) und bei raschem Erhitzen Phtalanil (II) liefert:



halten die Monosubstitutionsproducte der o-Phtalsäure das Anilin (eine Molekel) fester gebunden. Dichlor- und Tetrachlorphtalsäure vereinigen sich mit 2 Mol. Anilin-, Iso- und Terephtalsäure gar nicht. Nitroiso- und Nitroterephthalsäure binden eine, Dichlorterephtal- und Dichlorhydroterephthalsäure zwei Molekeln Anilin. Letztere Salze verlieren bei 120° alles Anilin<sup>3)</sup>.

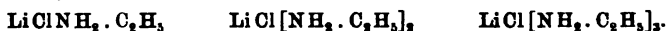
C. D. Ragland<sup>4)</sup> erhielt eine Reihe von Cadmiumdoppelhaloiden aus Methylaminen und Tetramethylammoniumsalzen, die alle gut krystallisirten. Hierunter waren folgende Typen vertreten (X = Cl, Br oder J):



<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 308, 301. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 580—596. — <sup>3)</sup> C. Gräbe und J. Buenzod, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1991. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 417.

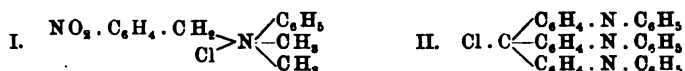
Auch neue Doppelhaloide des Zinns mit aliphatischen Basen<sup>1)</sup> und Anilin<sup>2)</sup> sind beschrieben worden.

J. Bonnefoi<sup>3)</sup> hat drei Verbindungen des Lithiumchlorids mit Aethylamin auf ihre Bildungswärme untersucht:



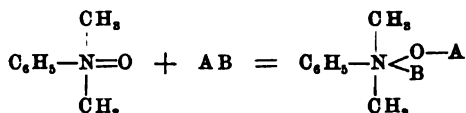
Die Addition von vier Molekeln Aethylamin gelang nicht.

Bei der Addition von p-Nitrobenzylchlorid an Dimethylanilin (I) ist die Ausbeute eine sehr schlechte:



Beim Erhitzen geht der Körper in Methylviolett über. Mit Diphenylamin bildet p-Nitrobenzylchlorid beim Erhitzen direct das Diphenylaminblau II<sup>4)</sup>.

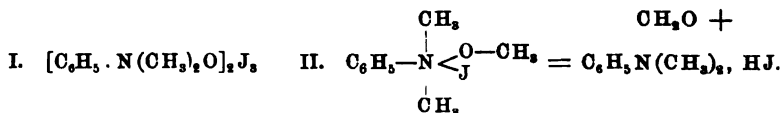
Die neuerdings von E. Bamberger u. F. Tschirner<sup>5)</sup> studirten Reactionen des Dimethylanilinoxys führten zu Producten, die als Umwandlungsformen von primär gebildeten, aber nicht faßbaren Additionskörpern aufzufassen sind:



Schweflige Säure liefert bei 0° selbst bei starker Verdünnung sehr rasch: Dimethylanilin (22), Dimethylanilinortho- (60), -para- (20) sulfosäure, Diphenylamidophenol (0,6) und wahrscheinlich eine Sulfosäure des letzteren. Die eingeklammerten Zahlen geben das ungefähre Procentverhältniß dieser Körper an.

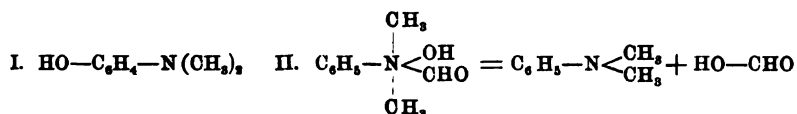
Salpetrige Säure erzeugt ortho- und para-Nitrodimehtylanilin (je 55), p-Nitrosodimehtylanilin, Tetramethylbenzidin (je 1 Proc.).

Jodmethyl liefert neben Dimethylanilin und seinem Jodhydrat das Trimethylphenylammoniumjodid, Dimethylanilinoxysdesquijodid (I) und Formaldehyd (II):

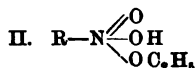
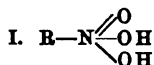


Formaldehyd selbst liefert bei gewöhnlicher Temperatur neben geringen Mengen von Dimethylamidophenol (I) bis 92 Proc. an Ameisensäure und Dimethylanilin (II):

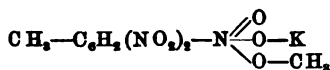
<sup>1)</sup> O. G. Cook, Amer. Chem. Journ. 22, 435. — <sup>2)</sup> G. M. Richardson u. M. Adams, l. c. 22, 446. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 1257. — <sup>4)</sup> E. Wedekind, Liebigs Ann. d. Chem. 307, 283. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1882.



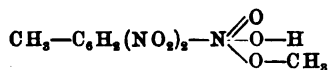
Derivate der Nitrosäuren (I) und der Nitroestersäuren (II):



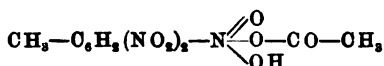
haben A. Hantzsch u. H. Kissel<sup>1)</sup> näher untersucht. Bei Mononitrokörpern tritt die Addition von Alkalien oder Alkalialkoholaten scheinbar nie ein, bei Dinitroäthan und p-Nitrobenzylnitramin tritt sie auf und besonders bei allen symmetrischen Trinitroderivaten des Benzols, wie zuerst Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> beobachtet hat. Am ausführlichsten sind die Derivate des Trinitrotoluols beschrieben:



dunkelvioletten Krystalle



dunkelrother Niederschlag

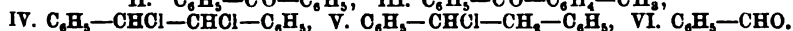
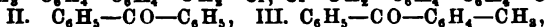
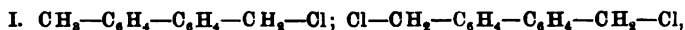


mikroskopische Fällung.

## Substitutionen.

Bei der Chlorirung und Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe kann als Ueberträger vorthellhaft an Stelle von Aluminiumchlorid oder -bromid das Aluminiumquecksilberpaar verwendet werden. Auch Heptan konnte so bromirt werden<sup>3)</sup>.

Nach der Etard'schen Reaction (Einwirkung von Chromylchlorid auf Kohlenwasserstoffe) erhielt M. Weiler<sup>4)</sup> aus pp-Ditolyl die Körper I, aus Diphenylmethan fast quantitativ Benzophenon II, aus p-Tolylphenylmethan 62 Proc. p-Tolylphenylketon III, aus Dibenzyl endlich Stilbendichlorid (wenig) IV, Stilbenhydrochlorid V und Benzaldehyd VI neben verschiedenen Ketonen:

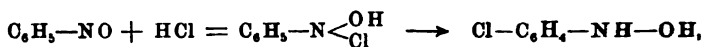


<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3137. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 89, 151. — <sup>3)</sup> J. B. Cohen u. H. D. Dakin, Chem. Soc. Journ. 75, 893. —

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1051.

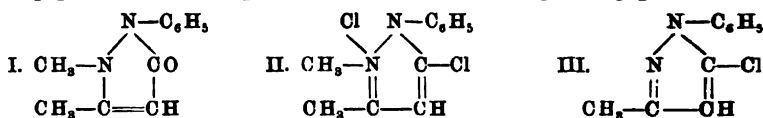


Nitrosobenzol giebt zwar mit Chlorwasserstoff zunächst das „aldolartige“ Additionsproduct:

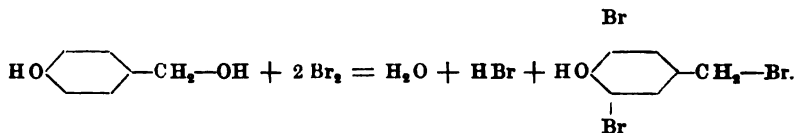


dieses ist aber nicht isolirbar, sondern isomerisirt sich zu p-Chlorphenylhydroxylamin. Ferner entstehen p-Chloranilin, 2.4-Dichloranilin, 2.4.6-Trichloranilin und p,p-Dichlorazoxybenzol, Harze und Farbstoffe. Analoge Körper erzeugt Bromwasserstoff <sup>1)</sup>.

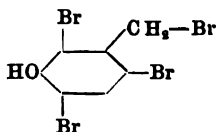
Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin (I) entsteht nach A. Michaelis und R. Pasternack <sup>2)</sup> als Hauptproduct der Körper II und daneben das Spaltungsproduct III:



p-Oxybenzylalkohol wird zu alkaliunlöslichem m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid bromirt <sup>3)</sup>:

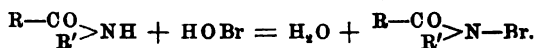


Dagegen liefert der m-Oxybenzylalkohol <sup>4)</sup> das Bromid:



welches alkalilöslich ist und den Charakter eines echten Phenols besitzt.

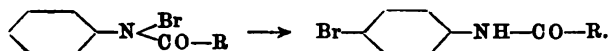
Aus Aniliden und unterbromiger Säure erhielten F. D. Chat-taway und K. J. P. Orton <sup>5)</sup> schwefelgelbe, feste Substanzen, die das typische Verhalten von Stickstoff-Halogenverbindungen zeigen:



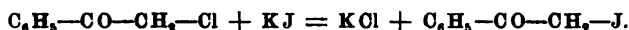
Das Anilin wird regenerirt bei der Einwirkung von Bromwasserstoff, Cyanwasserstoff, Jodwasserstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Alkohol

<sup>1)</sup> E. Bamberger, H. Büsdorf u. B. Szolayski, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 210. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 2398. — <sup>3)</sup> K. Auwers u. S. Daecke, l. c. 32, 3373. — <sup>4)</sup> K. Auwers u. W. Richter, l. c. 32, 3381. — <sup>5)</sup> l. c. 32, 3573; vergl. 3635; Chem. Soc. Journ. 75, 1046.

Beim Erhitzen tritt Isomerisation ein: das Brom wandert in die Para-, oder, falls diese besetzt ist, in die beiden Orthostellen:

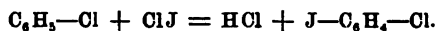


Jodirte aromatische Ketone gewann A. Collet<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von feingepulvertem Jodkalium auf  $\omega$ -Brom- oder  $\omega$ -Chlorketone:



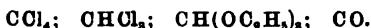
Die Dämpfe dieser Jodverbindungen reizen, ebenso wie das von den Chlor- und Bromverbindungen bekannt ist, heftig die Augen.

A. Mouneyrat<sup>2)</sup> erhielt 25 bis 30 Proc. der theoretischen Menge an p-Chlorjodbenzol, als er Monochlorbenzol mit Aluminiumchlorid versetzte und Chlorjod bei 55 bis 60° einwirken ließ:

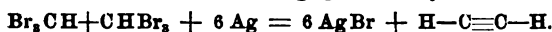


Die Substitution von Halogenen durch Hydroxyl und Alkyloxyl ist in folgenden Fällen studirt worden.

J. U. Nef<sup>3)</sup> wies nach, daß die Tetrahalogenmethane bei der Umsetzung mit alkoholischem Kali nicht, wie man seither annahm, Carbonat liefern, sondern daß in erster Linie Chloro- bzw. Bromoform entstehen, die weiter in Orthoameisensäure-äther und Kohlenoxyd gespalten werden:

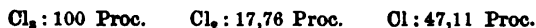


Molekulares Silber erzeugt aus Tetrabromkohlenstoff nur Kohle und Bromsilber, aus Bromoform dagegen Acetylen:



Jodoform liefert neben Acetylen auch Methan. Letzteres wird ferner aus Bromoform und Kupfer gebildet.

Die Einwirkung von Wasser auf  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -halogensubstituierte Fettsäuren hat E. De Barr<sup>4)</sup> studirt. Die gechlorten Fettsäuren zeigten folgende Umwandlungsziffern:



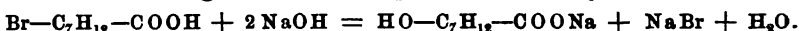
Monochlorsäuren:

	Proc.		Proc.
$\text{Cl—CH}_2\text{—COOH}$ . . . . .	47,11	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHCl—COOH}$ . .	7,5
$\text{CH}_3\text{—CHCl—COOH}$ . . . . .	11,41	$\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2\text{—COOH}$ . .	37,38
$\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ . . . . .	50,49	$\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ .	100,0

Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säuren werden also alle leichter gespalten als die  $\alpha$ -Isomeren.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 312. — <sup>2)</sup> l. c. 128, 240. — <sup>3)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 308, 327. — <sup>4)</sup> Amer. chem. Journ. 22, 333–350.

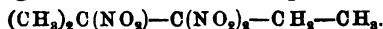
Sehr locker sitzt das Brom in der Bromhexahydro-o-toluylsäure. Wässriges Alkali erzeugt sofort die Oxysäure:



Auch die Aethoxysäure entsteht leicht. Neben der formulierten Oxysäure bildet sich noch die ungesättigte Tetrahydro-o-toluylsäure<sup>1)</sup>.

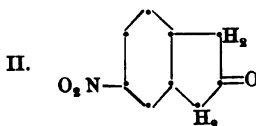
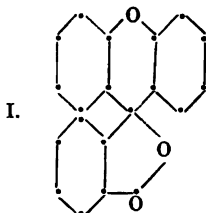
Nitroparaffine hat R. A. Worstall<sup>2)</sup> aus den Kohlenwasserstoffen des amerikanischen Petroleums dargestellt. Das Hexan liefert hierbei 6 Proc. Mono-, 4 Proc. Dinitrohexan, das Heptan 16 Proc. Mono-, 24 Proc. Dinitroheptan; daneben bilden sich Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Kohlensäure.

Die leichte Nitrierbarkeit tertiärer Wasserstoffatome hat W. Markownikoff<sup>3)</sup> an verschiedenen gesättigten Ringkohlenwasserstoffen, sowie u. a. am Dimethylpropylmethan beobachtet. Letzteres liefert sogar einen Trinitrokörper:



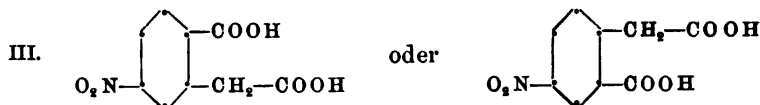
Glatte Nitrierung des Naphtalins zu  $\alpha$ -Nitronaphtalin erzielt H. Tryller<sup>4)</sup> mittelst einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25, die Naphtalin nicht aufzulösen vermag, dadurch, daß er einen elektrischen Strom durch die Masse schickt.

Bei der Nitrierung des Fluorans I



entstehen nach R. Meyer und L. Friedland<sup>5)</sup> Mononitro-, zwei Dinitro-, Tri- und Pentanitroderivate.

Bei der Nitrierung des  $\beta$ -Hydrindons II tritt die Nitrogruppe zu einem Methylen in die para-, zum anderen in die meta-Stellung.



Der Beweis für die Constitution wurde durch Oxydation zu

<sup>1)</sup> W. Sernow, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1167. — <sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 21, 218. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1441; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 47. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 100417. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2108.

1.2.4-Nitrohomophthalsäure III erbracht. Der Eintritt der Nitrogruppe ertheilt den Methylengruppen saure Function: der Nitrokörper löst sich in Natronlauge mit intensiv purpurrother Farbe<sup>1)</sup>.

Aus den Untersuchungen, welche A. F. Hollemann<sup>2)</sup> über die Nitrirung der Benzoësäure, ihres Methyl- und Aethyl-esters durchgeführt hat, sei folgende Tabelle angeführt, die den Einfluß der Temperatur zeigt:

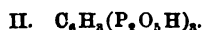
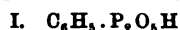
		— 30°	0°	+ 30°
$C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$	$\left\{ \begin{array}{l} o \\ m \\ p \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14,4 \\ 85,0 \\ 0,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,5 \\ 80,2 \\ 1,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 22,3 \\ 76,5 \\ 1,2 \end{array} \right.$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$	$\left\{ \begin{array}{l} o \\ m \\ p \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 23,6 \\ 74,4 \\ 2,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 21,0 \\ 73,2 \\ (5,8) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25,7 \\ 69,8 \\ 4,5 \end{array} \right.$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} o \\ m \\ p \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25,5 \\ 73,2 \\ 1,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 28,3 \\ 68,4 \\ 3,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 27,2 \\ 66,4 \\ 5,9 \end{array} \right.$

Es entstehen mithin in allen Fällen die drei Isomeren; das Hauptproduct, die meta-Verbindung, nimmt mit steigender Temperatur an Menge ab.

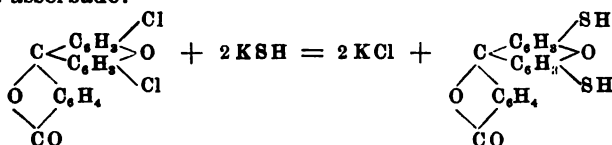
A. Werner und E. Stiasny<sup>3)</sup> haben in einer ausführlichen Studie über die Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols nachgewiesen, daß viele Beobachtungen Janowsky's falsch waren und eine Reihe von Verbindungen aus der Literatur zu streichen sind!

Bemerkenswerth ist, daß der Eintritt einer Nitrogruppe in den zweiten Kern eines orthonitrierten Hydrazobenzols die Fähigkeit desselben zur Wasserabspaltung unter Ringschluß, wenn nicht vollkommen aufhebt, so doch in bedeutendem Maße einschränkt.

Aus Benzol und Phosphorpentoxyd bei 110 bis 120° erhielt H. Giran<sup>4)</sup> Benzolmonodimetaphosphorsäure als ziegelrothes Pulver (I). Bei 200 bis 210° entsteht die Benzoltridimetaphosphorsäure (II) als gelbes Pulver:



Die Umsetzung von Fluoresceïnchlorid, die mit Kali so schwer geht, gelingt mit Kaliumsulfhydrat sehr leicht schon auf dem Wasserbade:

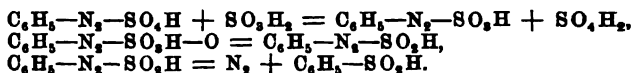


<sup>1)</sup> F. Heusler und H. Schieffer, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 33. —

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 267—291. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3256. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 129, 964.

Auch die Alkalisalze von Thiophenolen reagiren leicht<sup>1)</sup>.

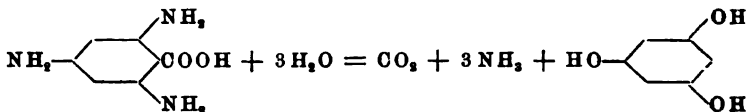
Den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinssäurerest bewirkt L. Gattermann<sup>2)</sup> dadurch, daß er das Diazosulfat mit gasförmiger schwefliger Säure in der Kälte behandelt, dann wird Kupferpulver eingetragen. Der Proceß kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Das Kupfer wirkt also der Hauptsache nach reducirend.

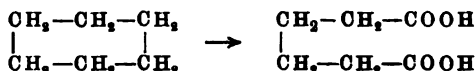
Ein Verfahren zur Darstellung des bisher nur umständlich und kostspielig zu erhaltenden Phloroglucins beruht auf folgender Reaction<sup>3)</sup>:

Trinitrobenzoëssäure wird reducirt zu Triamidobenzoëssäure, deren mineralsaure Salze werden dann mit Wasser auf 100° erhitzt:



### Oxydationen.

Ueber die Darstellung der Adipinsäure aus der kaukasischen Naphtafraction (Sdp. 78 bis 82°) mittelst Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) machte O. Aschan<sup>4)</sup> nähere Angaben. Damit ist bewiesen, daß diese Fraction den Hexamethylenring enthält:



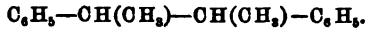
Die Ausbeute betrug im Mittel 17 bis 18 g aus 100 g Kohlenwasserstoff.

Die Wirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe erstreckt sich nach C. Moritz und R. Wolfenstein<sup>5)</sup> auf die Oxydation der Seitenketten in der Weise, daß einerseits nur Wasserstoff entzogen, andererseits derselbe durch Sauerstoff substituirt wird. So liefert Toluol Benzaldehyd und Dibenzyl:

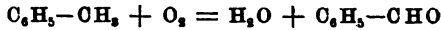


<sup>1)</sup> L. Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1127. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 1136. — <sup>3)</sup> L. Cassella u. Co., D. R.-P. 102358, 103688. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1771. — <sup>5)</sup> l. c. 32, 430.

Aethylbenzol liefert neben Phenylacetaldehyd das Dimethyldibenzyl:

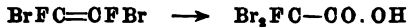


Letzteres (Schmelzp. 123,5°) müßte eigentlich in zwei stereoisomeren Formen auftreten. Die Oxydation der am Benzol sitzenden Methylgruppe zur Aldehydgruppe

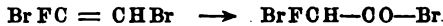


erzielte die Société Chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier<sup>1)</sup> durch Verwendung von regenerirtem Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Während symmetrisches Dibromdifluoräthylen durch Sauerstoff leicht zu Dibromfluoressigsäure oxydirt wird:



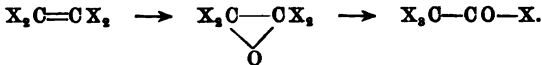
ergab Tribromfluoräthylen neben Pentabromfluoräthan Dibromfluoressigsäure und Tribromessigsäure. Fluorbromessigsäurebromid konnte aus Dibromfluoräthylen gewonnen werden:



Perchloräthylen wird durch Ozon in Trichloracetylchlorid übergeführt:



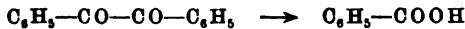
Für diese und andere ähnliche Oxydationen nimmt F. Swarts<sup>2)</sup> an, daß sich entsprechend einer von Henry aufgestellten Theorie intermediär instabile Aethylenoxydverbindungen bilden:



Versuche, Benzoin und Benzil elektrolytisch zu oxydiren, hat J. H. James<sup>3)</sup> ausgeführt. Unter den günstigsten Bedingungen in alkoholischer Natronlösung entstanden aus ersterem Körper 18 Proc. Benzoësäure:



Benzil gab in der gleichen Lösung keine definirbaren Producte, dagegen konnten im Maximum 14,5 Proc. Benzoësäure



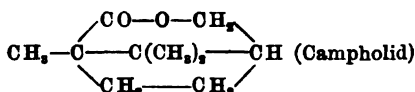
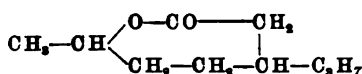
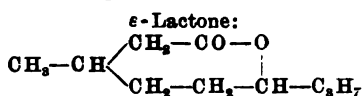
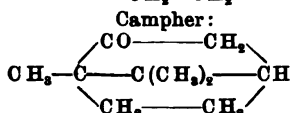
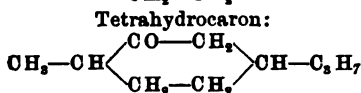
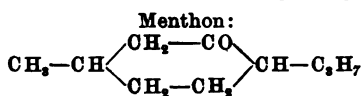
erhalten werden, als in alkoholischer Schwefelsäurelösung operirt wurde.

Das Caro'sche Reagens: concentrirte Schwefelsäure und über-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 101221. — <sup>2)</sup> Bull. Acad. roy. Belgique [3] 36, 512. —

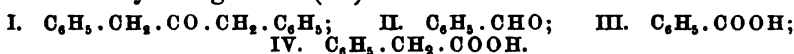
<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 889.

schwefelsaure Salze<sup>1)</sup>, ist nach den Untersuchungen von A. Baeyer und V. Villiger<sup>2)</sup> ein specifisch auf Ketone wirkendes Mittel und zwar ähnlich wie Hydroxylamin. Vorläufig wurden erhalten aus:



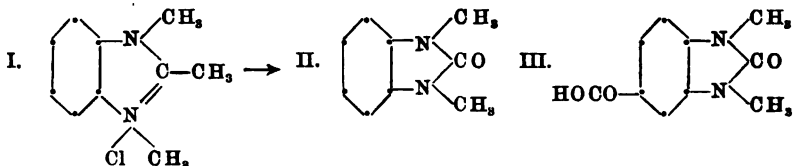
Aus Aceton entstand ein Acetonsuperoxyd,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , Schmelzp. 132 bis 133°, das beim Schlag und beim Reiben sehr heftig explodirt.

Dibenzylketon (I) zersetzt sich an der Luft unter dem Einfluß des Lichtes in Benzaldehyd (II), Benzoëssäure (III) und Phenyllessigsäure (IV):



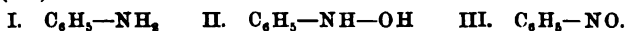
Bei Ausschluss der Luft bildet sich Kohlensäure, Toluol und ein complicirter Körper<sup>3)</sup>.

Nach J. Pinnow und C. Saemann<sup>4)</sup> entstehen bei der Oxydation von Benzimidazolhalogenalkylaten (I) Derivate des Dimethylphenylenharnstoffs (II):



Enthält der Benzolkern eine Methylgruppe, so wird diese gleichzeitig in Carboxyl verwandelt (III).

Ein bisher nicht isolirtes oxydirendes Agens, das N. Caro<sup>5)</sup> in gewissen Persulfatsorten entdeckte, führt Anilin (I) in Nitrosobenzol (III) über:



E. Bamberger und F. Tschirner<sup>6)</sup> haben neuerdings durch

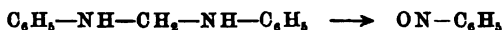
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3625. — <sup>3)</sup> E. C. Fortey, Chem. Soc. Journ. 75, 871. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2181. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1675.

eine gewisse Abänderung des Caro'schen Verfahrens den Proceß bei der Zwischenstufe fixirt und so Phenylhydroxylamin (II) dargestellt.

Auch bei Ortho- und Paratoluidin gelang die Reaction.

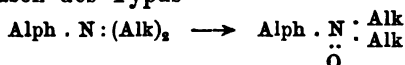
E. Bamberger und F. Tschirner<sup>1)</sup> fanden unter den Producten, die Anilin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd mit Permanganat liefert: Nitrobenzol, Azoxybenzol und Di-p-diamidodiphenylmethan.

Methylendiphenyldiimid, das primäre Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf Anilin

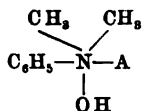


liefert mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung Nitrosobenzol. Letzterer Körper entsteht auch aus Phenylhydroxylamin, welches einerseits weiter bis zu Nitrobenzol oxydirt werden kann.

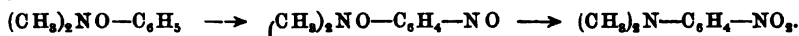
Dimethylanilin nimmt aus wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung ein Atom Sauerstoff auf, ein Verhalten, das allen bisher untersuchten Basen des Typus



gemein ist. Das Dimethylanilinoxyd bildet glasglänzende, farblose, in Wasser spielend leicht lösliche Prismen. Die in wässeriger Lösung sauer reagirenden, bitter schmeckenden Salze des Typus



krystallisiren alle sehr gut. Der Sauerstoff der Base ist lose gebunden. Er tritt beim Schmelzen aus, ferner ebenso unter Rückbildung von Dimethylanilin bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln. Salpetrige Säure verwandelt das Oxyd in ortho- und para-Nitrodimethylanilin:



Vom Trimethylaminoxyd unterscheidet sich das Dimethylanilinoxyd durch den Mangel an Reduktionsvermögen und durch die sehr viel geringere Neigung zur Abgabe des Sauerstoffs: alkalisch-wässrige Lösungen können längere Zeit ohne merkbare Veränderung gekocht werden.

Das aus m-Nitrodiazobenzolimid durch Schwefelsäure entstehende Nitroaminophenol I glaubte P. Friedländer<sup>2)</sup> zu dem Nitro-p-quinon II oxydirt zu haben, F. Kehrmann und

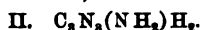
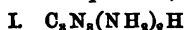
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 342; vgl. R. Wolffenstein, l. c. 688; E. Bamberger, l. c. 1159. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1388.





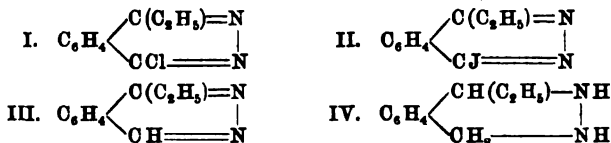
hat J. H. James<sup>1)</sup> festgestellt. Die höchste Ausbeute in alkoholisch-wässriger Salzsäure betrug 39 Proc.

Während die Reduction von Cyanurchlorid zum Cyanurwasserstoff nicht gelang, konnte der Diaminocyanurwasserstoff (I), Schmelzp. 329°, aus Chlorcyanurdiamin mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium, sowie analog der Monaminocyanurwasserstoff (II), Schmelzp. 228°, erhalten werden<sup>2)</sup>:



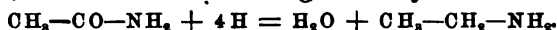
Ersterer ist identisch mit dem Formoguanamin<sup>3)</sup>.

Bei der Reduction des Aethylchlorphtalazins (I) zu Aethylphtalazin (III) mittelst Phosphor und Jodwasserstoff isolirte V. Paul<sup>4)</sup> das Substitutionszwischenproduct (II), Aethyljodphtalazin:



Natriumamalgam reducirte III weiter zu Tetrahydroäthylphtalazin IV.

Die Reduction des Acetamids zu Aethylamin führte Guerbet<sup>5)</sup> durch unter Verwendung von Amylalkohol und Natrium:



Die elektrolytische Reduction von Säureamiden zu den Basen in schwefelsaurer Lösung ist Th. B. Baillie und J. Tafel<sup>6)</sup> bei folgenden Körpern gelungen. Aus:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH}_2$	entstand	Benzylamin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.N}(\text{CH}_3)_2$	"	Dimethylbenzylamin
$\text{CH}_3\text{.CO.NHC}_6\text{H}_5$	"	Aethylanilin
$\text{CH}_3\text{.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$	"	Aethyl-o-toluidin
$\text{CH}_3\text{.CO.NC}_6\text{H}_{10}$	"	Aethyltetrahydrochinolin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NC}_6\text{H}_{10}$	"	Benzylpiperidin
$\text{CH}_3\text{.CO}$		
$\text{CH}_3\text{.CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	"	Phenylpyrrolidon

Ferner wurde Caffeïn so in Desoxycaffeïn und Theobromin in Desoxytheobromin<sup>7)</sup> übergeführt.

Die elektrolytische Reduction von nitrirten Fettderivaten hat P. Pierron<sup>8)</sup> durchgeführt. Bei 15 bis 20° bildet

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. Journ. 21, 889. — <sup>2)</sup> O. Diels, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 695. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 1220. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2017. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 129, 61—63; Bull. soc. chim. 21, 788; vgl. J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1865; 23, 708. — <sup>6)</sup> l. c. 32, 68. — <sup>7)</sup> l. c. 32, 3194, 3206. — <sup>8)</sup> Bull. soc. chim. 21, 780—785.

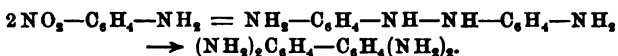
sich das  $\beta$ -Alkylhydroxylamin, bei 70 bis 75° das entsprechende Amin:



Wie schon vom o- und p-Nitrotoluol bekannt ist, kann auch m-Nitrotoluol nach A. Rohde<sup>1)</sup> elektrolytisch zu m-Azotoluol reducirt werden:



m-Diamidohydrazobenzol gewinnt die Anilinölfabrik von A. Wülfing<sup>2)</sup> mit 80 Proc. Ausbeute durch elektrolytische Reduction des m-Nitroanilins:

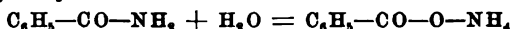


Der Körper läßt sich leicht in Diamidobenzidin umlagern.

Dieselbe Firma<sup>3)</sup> liefs sich auch ein Verfahren zur elektrolytischen Reduction aromatischer Nitroverbindungen zu Azo- und Hydrazoverbindungen patentiren. Die alkoholische Lösung der Nitrokörper wird durch den Zusatz neutraler Alkalisalze von organischen Säuren leitend gemacht.

## Hydrolyse.

Die Hydrolyse von aromatischen Säureamiden



wurde von J. Remsen und E. E. Reid<sup>4)</sup> quantitativ studirt. Hierbei ergab sich, daß Substituenten der m- und p-Stellung einigen, jedoch wenig verzögernden Einfluß auf die Hydrolyse ausüben. In den Orthosubstituenten dagegen liegen schützende Gruppen vor, besonders übt die Nitrogruppe einen solchen aus. Im Allgemeinen stimmen die Resultate mit den von V. Meyer bei der Esterificirung erhaltenen überein, jedoch hat bei obigem Proceß das „Gewicht“ der Substituenten einen geringen Einfluß.

Die von H. Goldschmidt und L. Oslan<sup>5)</sup> ausgeführte Messung des zeitlichen Verlaufs der Umsetzung des Acetessigesters mit Natron in wässriger Lösung zeigte, daß dieser Proceß eine Reaction erster Ordnung ist, woraus folgende Schlüsse zu ziehen sind:

1. Der Acetessigester ist in wässriger Lösung eine so starke Säure, daß er beim Zusammenbringen mit der äquivalenten Menge eines Alkalis nahezu vollständig in Natracetessigester übergeht.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 322. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 100233. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 100234. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 281—348. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3390.

2. Dieser wird von dem Alkali nicht in merkbarer Weise angegriffen. Die Verseifung erfolgt also fast ausschließlich, indem der freie Ester mit dem freien Alkali sich umsetzt.

3. Das Verseifungsproduct: Natriumacetat, vermag in wässriger Lösung kein zweites Natrium unter Bildung eines secundären Salzes aufzunehmen.

Soweit der Ester elektrolytisch dissociirt ist, ist er nach der Enolform

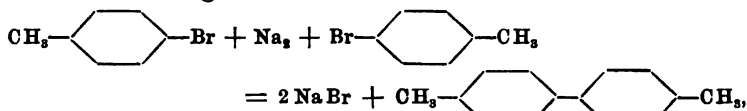


constituirt.

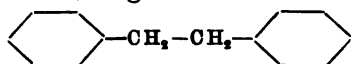
### Verkettungen.

#### 1. $\text{C} \rightarrow \leftarrow \text{C}$ .

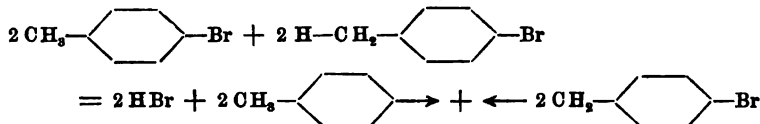
Bei der Entnahme von Brom aus aromatischen Körpern durch Natrium (Fittig'sche Reaction) tritt nicht allein eine normale Verkettung ein:



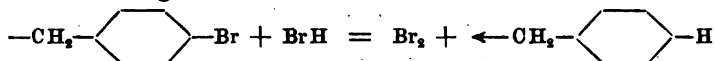
sondern auch eine Verkettung zwischen den Seitenketten:



M. Weiler<sup>1)</sup> führt dies in ähnlicher Weise, wie J. U. Nef<sup>2)</sup>, auf die intermediäre Bildung ungesättigter Körper zurück:



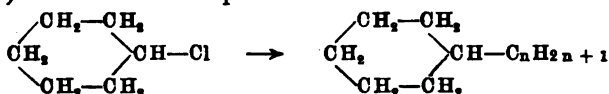
die letzteren reagiren mit Bromwasserstoff:



Diese Auffassung hätte eine äußere Aehnlichkeit mit den Umsetzungen von Elektrolyten. Die während der Reaction mittelst Wechselstrom und Telephon auf Leitfähigkeit angestellte Untersuchung der Lösungen hatte indess einen negativen Erfolg.

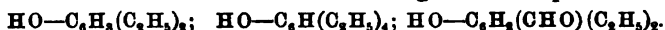
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1056. — <sup>2)</sup> Liebigs Ann. d. Chem. 298, 272; vergl. hierzu M. Pellegrin, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 457.

Aus Chlorhexanaphten und Zinkalkylen erhielt N. Kur-sanoff<sup>1)</sup> die Substitutionsproducte:

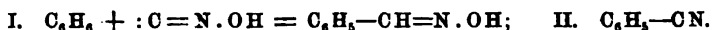


Die Einführung von Alkylen in das Pyridin gelingt bekanntlich leicht durch Behandlung der Base mit Alkylhaloiden. A. Ladenburg<sup>2)</sup> machte neuerdings die Beobachtung, daß alkoholhaltiges Aethylenjodid bei Temperaturen über 300° zwar auch auf Pyridin wirkt, daß aber dabei lediglich  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Aethylpyridin entstehen. Es muß also eine Umsetzung des Aethylenjodids mit dem Alkohol vorangegangen sein, indem der aus ersterem sich abspaltende Jodwasserstoff Jodäthyl erzeugt.

Aethylirte Phenole wurden von P. Jannasch und A. Rathjen<sup>3)</sup> in derselben Weise erhalten, wie ersterer Forscher früher<sup>4)</sup> mit A. Bartels aromatische Kohlenwasserstoffe dargestellt hatte: Combination von Aethyläther, Aluminiumchlorid und dem Phenol. Auch hier sind die Ausbeuten an den folgenden Körpern reichlich:

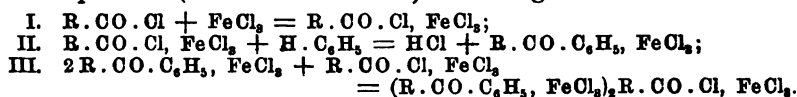


Nach R. Scholl<sup>5)</sup> liefern Benzolkohlenwasserstoffe (und Phenoläther) mit Knallquecksilber und Aluminiumchlorid aromatische Aldoxime I:



Bei der Reaction spielt der Wassergehalt des Aluminiumchlorids mit: ohne Wasser tritt die Aldoximbildung zurück und es entsteht Benzonitril II. Neben diesem und dem Benzsynaldoxim (I) traten Benzaldehyd und Benzamid auf.

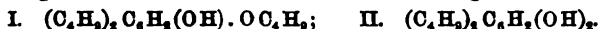
M. Nencki<sup>6)</sup> hat mit seinen Schülern die Versuche, organische Synthesen mittelst Eisenchlorid zu bewerkstelligen, fortgesetzt<sup>7)</sup>. Aus der Combination mit Benzol und Benzoylchlorid wurde eine Eisenverbindung,  $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{Cl}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_3$ , in stark hygroskopischen Krystallen isolirt. Es wurde ferner die Entstehung des Benzophenons (und anderer Ketone) durch folgende Phasen illustriert:



Mittelst Eisenchlorid kann in Phenol, sowie dessen einatomige Substitutionsproducte nur ein Säure- resp. Alkylrest eingeführt werden, die zwei- und dreiatomigen Phenole dagegen bilden Disubstitute. Eine Eigenthümlichkeit des Eisenchlorids

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2972. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 42. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 2391. — <sup>4)</sup> l. c. 31, 1716. — <sup>5)</sup> l. c. 32, 8493. — <sup>6)</sup> l. c. 32, 2414. — <sup>7)</sup> l. c. 30, 1766.

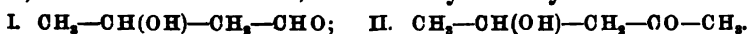
gegenüber dem Aluminiumchlorid ist bei der Combination: Resorcin und tertiäres Butylchlorid, beobachtet worden. Ersteres liefert den Trikörper I, letzteres nur die Diverbindung II:



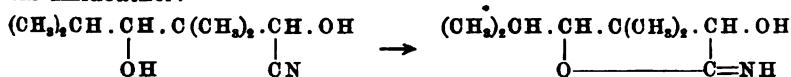
Resorcin gab auch mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid das Resodiacetophenon, doch war die Ausbeute geringer als bei Verwendung von Aluminiumchlorid. Als Nebenwirkungen kommen bei Eisenchlorid ferner die chlorirende<sup>1)</sup> und die oxydirende in Betracht. So entsteht aus Chloroform und Benzol neben Triphenylmethan auch das Carbinol I, aus Acetylchlorid und m-Xylol neben dem Keton die Xylylsäure II, aus Butylchlorid und Hydrochinon nicht das Dibutylhydrochinon, sondern das Chinon III:



Die bekannte Verkettung von Aldehyden (Würtz' Aldolbildung) und von Gemischen derselben mit Ketonen wird durch Cyankalium als Condensationsmittel sehr begünstigt<sup>2)</sup>. So wurden, außer Aldol I selbst, erhalten Hydracetylaceton II:



Dagegen wirkt im Gemisch Aceton-Isobutyraldehyd das Cyankalium lediglich auf den letzteren Körper und es bildet sich ein Imidoäther:



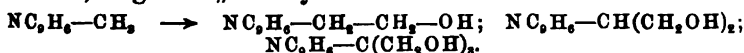
Die Condensation von Nitromethan mit aromatischen Aldehyden, die mit Kaliumcarbonat nicht, mit Chlorzink nur in einigen Fällen gelingt, bewirkte J. Thiele<sup>3)</sup> mittelst methylalkoholischen Kalis. So wurde unter anderen aus Benzaldehyd das  $\omega$ -Nitrostyrol (I), aus Terephtalaldehyd das Bisnitroproduct (II) erhalten:



Das der letzteren Verbindung entsprechende, bei der Reaction primär entstehende Kalisalz liefert mit Essigsäure die Hydroxyverbindung:



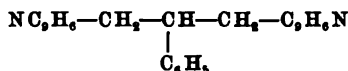
Formaldehyd liefert mit Chinaldin, wie W. Königs<sup>4)</sup> aufklärte, folgende „Methylol“-derivate:



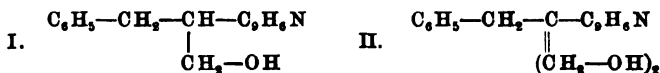
<sup>1)</sup> V. Thomas, Compt. rend. 126, 1211. — <sup>2)</sup> L. Kohn, Monatsch. f. Chem. 19, 519; L. Claisen, Liebig's Ann. d. Chem. 306, 322. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1293. — <sup>4)</sup> l. c. 32, 223.

Das erstere ist bereits von Methner<sup>1)</sup> als Chinaldinalkanin beschrieben.

W. Königs<sup>2)</sup> fand ferner, daß Benzaldehyd zwei Molekel Chinaldin (und Lepidin) verkuppelt:

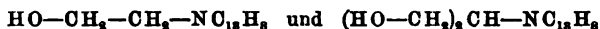


daß Formaldehyd mit stickstoffhaltigen Basen verschiedenartige Substitutionsproducte liefert, aus Benzyllepidin und Benzylchinaldin Isomere der Formel I:

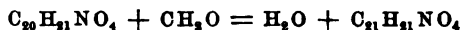


aus Benzylchinaldin außerdem das Gebilde II.

Aus Methylacridin entstehen:

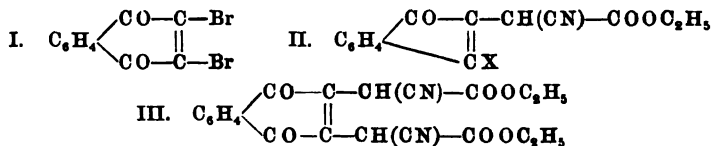


Solche Methylolverbindungen wurden auch aus Desoxycinchonin und Desoxyconchinin erhalten, während Papaverin unter Wasseraustritt

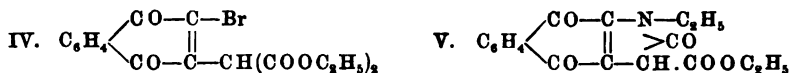


ein „Methylenpapaverin“ bildet.

Bihalogenirte Chinone und Indone, z. B. 2,3- $\alpha$ -Dibromnaphhtachinon (I), reagiren nur mit einer Molekel Malonester, dagegen theilweise mit Cyanessigester zweifach (II und III). Das Dichlorindon liefert mit Cyanessigester nur das Monosubstitut II:



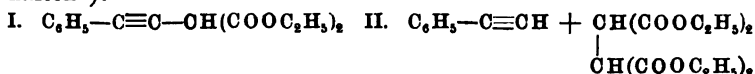
C. Liebermann<sup>3)</sup> vermuthet, daß dies durch irgend welche, der Malongruppe eigenthümliche räumliche Verhältnisse bedingt sei. In dem Gebilde IV



wird das Halogenatom leicht durch Basen substituirt, Aethylamin bildet z. B. den Ring V.

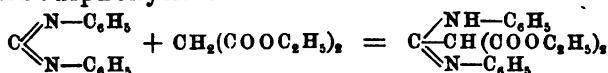
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2689. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 3599. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 916.

Jodphenylacetylen reagiert mit Natriummalonester nicht normal. Statt der Verbindung I werden die Ausweichproducte II erhalten<sup>1)</sup>:



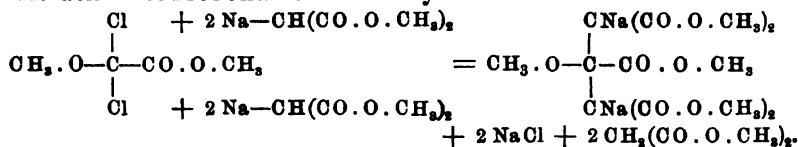
Dagegen scheint die Verkettung bei Gegenwart von Zinkstaub zu gelingen.

Carbodiphenylimid addirt Malonester:

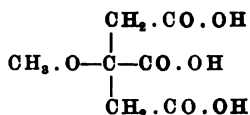


Ähnlich verhalten sich Acetessigester, Acetylaceton und ähnliche Verbindungen. Die Addition tritt nur ein bei Anwesenheit von Natriumäthylat<sup>2)</sup>.

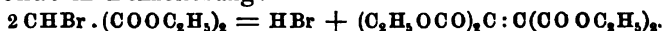
Natriummalonsäureester verkettet sich in normaler Weise mit dem Dichloroxalsäuremethylester:



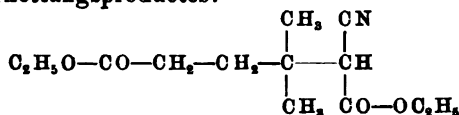
Das Verkettungsproduct wurde auf dem üblichen Wege in Methylocitronensäure übergeführt<sup>3)</sup>:



Die Synthese des Dicarbintetracarbonsäureesters gelingt nach R. Blank und E. Samson<sup>4)</sup> aus Brommalonester (träger aus Chlormalonester) beim Erhitzen mit trockenem Kaliumcarbonat in Benzollösung:



Bei der Umsetzung von Natriumcyanessigester mit  $\gamma$ -Bromisocaproensäureester erhielt W. A. Noyes<sup>5)</sup> nur 10 Proc. des normalen Verkettungsproductes:

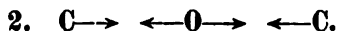
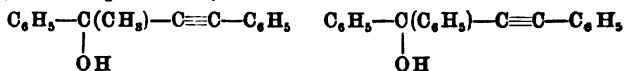


<sup>1)</sup> J. U. Nef, Liebig's Ann. d. Chem. 308, 306. — <sup>2)</sup> W. Traube und A. Eyme, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3176. — <sup>3)</sup> E. Anschütz und Th. Clarke, Liebig's Ann. d. Chem. 306, 28. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 860. — <sup>5)</sup> l. c. 32, 2288.



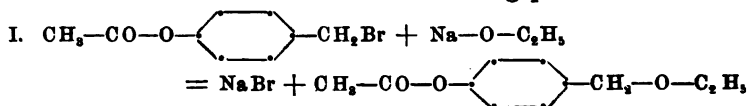
Der Bromester wurde zum größten Theile in eine ungesättigte Verbindung verwandelt.

Natriumphenylacetylen addirt sich an Ketone, wie Aceto-, Benzophenon<sup>1)</sup>:

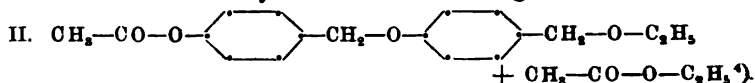


Bei dem Interesse, welches die Untersuchungen von Williamson aus den Jahren 1851 und 1852 über die Bildung einfacher und gemischter Aether aus den Alkoholen für die Geschichte der organischen Chemie besitzen, muß hier einer Publication von A. H. Peter<sup>2)</sup> gedacht werden. Der Genannte hatte als Experte in einem Patentstreit zu fungiren, in dem es sich um die Verwendung der gemischten Aether zur Herstellung von Pyroxyllösungen handelte. Die eine Partei hatte behauptet, Aethylamyläther nach Williamson dargestellt zu haben, die andere, daß diese Methode den Körper überhaupt nicht liefere. Die Aufklärung ergab, daß die Concentration der Schwefelsäure eine entscheidende Rolle spielt. 85 proc. Säure ergab genau die von Williamson beschriebene Aetherification des Gemisches von Aethyl- und Amylalkohol, 96 proc. Säure dagegen Ströme von schwefliger Säure und ein übelriechendes Destillat, aus welchem die Isolirung der Aether schwierig sein dürfte. Nach Mamortow<sup>3)</sup> kann man bekanntlich nach diesem Verfahren auch hochmolekulare Aether darstellen.

Aus acylyrten Oxybenzylbromiden und Natriumalkoholat entstehen nicht die normalen Verkettungsproducte I:



sondern substituirte Benzyläther II neben Essigäther:

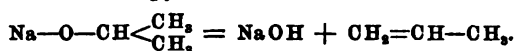


Eine größere Versuchsreihe über das Verhalten von Natriumalkoholaten zu  $\alpha$ -Bromfettsäureestern ist zunächst in Bezug auf die gesättigten Alkohole abgeschlossen worden<sup>4)</sup>. Studirt wurden folgende einwerthige Alkohole:

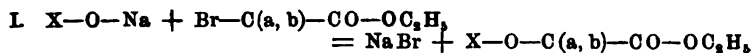
<sup>1)</sup> J. U. Nef, Liebig's Ann. d. Chem. 308, 281. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1419. — <sup>3)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 208. — <sup>4)</sup> K. Auwers, F. A. Traun u. R. Welde, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3317. — <sup>5)</sup> O. A. Bischoff, l. c. 32, 1748, 1755, 1761, 1940, 1948, 1953.

- I. Methyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH}_3$       II. Aethyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$   
 III. Propyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$       IV. Butyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$   
 V. Octyl:  $\text{HO} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_3$       VI. Isopropyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$   
 VII. sec. Butyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$       VIII. Isocapryl:  $\text{HO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$   
 IX. Isobutyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$       X. Isoamyl:  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$   
 XI. tert. Butyl:  $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

Bei der Herstellung der erforderlichen Natriumverbindungen wurde beobachtet, daß Natriumisopropylat im Vacuum bei höherer Temperatur nicht zu constantem Gewicht getrocknet werden kann, da es in Propylen zerfällt:



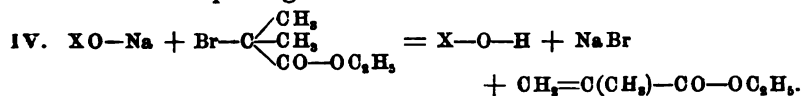
Die übrigen Natriumverbindungen konnten entweder durch Auflösen des Metalls in überschüssigem Alkohol und Abdestilliren des letzteren im Vacuum oder durch Einwirkung des Metalls auf den mit Ligroin verdünnten Alkohol dargestellt werden. Neben der normalen Reaction



trat theilweise Verseifung des Bromesters (II) bzw. des Verkettungsproductes (III) ein:



Ferner fand Abspaltung von Bromwasserstoff statt:



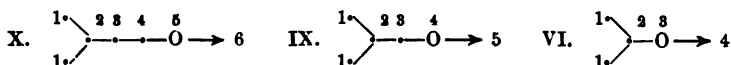
Die aus dem Bromisobutter- bzw. Bromisovaleriansäureester so gebildeten ungesättigten Ester polymerisirten sich theils bei der Reaction, theils bei der Rectification der Verkettungsproducte. Die letztere führte zu Fractionstabellen und -curven, aus denen sich eine dynamische Scala für die Alkohole aufstellen liefs. Zunächst sei hervorgehoben, daß die „Ausweichreaction IV“, die für die dynamisch ungünstigen Verhältnisse charakteristisch ist, nicht bei den normalen Alkoholen: Methyl, Aethyl, Propyl, wohl aber bei denen mit größerer Kette: Butyl und Octyl, auftrat, ferner bei sämtlichen Alkoholen mit zwei Kettenzweigen und beim Trimethylcarbinol. Aus dem großen Zahlenmaterial seien hier die Procentzahlen angeführt, welche sich nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Siedep. 65 bis 70° ergaben. Die Alkohole sind

entsprechend der obigen Uebersicht numerirt. *A* bedeutet das abgespaltene Brom, *B* das unangegriffene Alkylat, *C* den verseiften Bromester, *D* das verseifte Verkettungs- bzw. Ausweichproduct:

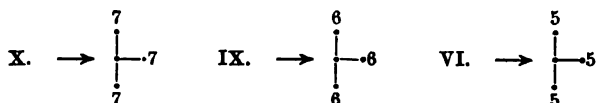
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H} \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H} \end{array}$			
Nr.	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
I.	89	0	1	10	84	1	0	15
II.	87	0	0	13	84	1	0	15
III.	84	0	0	16	78	2	2	18
IV.	85,5	1,5	1	12	81	8	3	8
V.	87	2	1	10	—	—	—	—
VI.	77	1	4	18	71	1	3	25
IX.	86	2	2	10	84	2,5	2	11,5
X.	80	1	5	14	79,5	1,5	5	14
XI.	74,5	3	6	16,5	80,5	1	3	15,5

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$			
Nr.	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
I.	84	1	0	15	80	1	1	18
II.	82	1	0	17	74	1	2	23
III.	83	1,5	2	13,5	77	3	3	17
IV.	86	1	2	11	86	8	3	3
V.	75	3,5	1,5	20	67	3	3	27
VI.	76	1	1	22	71	2	4	23
IX.	81	1,5	1	16,5	78	5,5	4	12,5
X.	79,5	1,5	5	14	75	2,5	6	16,5
XI.	78,5	0,5	4,5	16,5	77,5	1,5	5	16

In dieser Gruppierung, die zuerst die Alkohole mit normaler Kette (I bis V) bringt, zeigt sich der erstere größere Sprung bei der Combination von Octyl mit Isobutter- oder Isovalerianester. Die lange normale Kette wirkt also störend; aber nur wenn der übrige Theil der Molekel (Fettsäureesterrest) drei Verzweigungen besitzt. Unter den Alkoholen mit einer Seitenkette (VI, IX, X) ergab sich mit Berücksichtigung der Fractionscurven und der Polymerisationserscheinungen folgende Scala:



Ersteres ist das günstigste, letzteres das ungünstigste. Dies stimmt vollständig überein mit den bei den Kohlenstoffverkettungen (Malon- und Acetessigestersynthese) gemachten Erfahrungen. Die „kritischen Positionen“ sind hier wieder 1:5 und 1:6, da an die Pfeile sich die Verzweigungen anreihen:

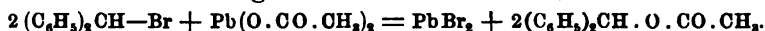


#### Isobuttersäureesterskelett

Ein analoger Einfluß dieser Positionen äußerte sich auch bei der Erscheinung der Volumcontractionen, die sich beim Mischen äquimolekularer Mengen der Alkohole mit den Bromfett-säureestern ergaben<sup>1)</sup>.

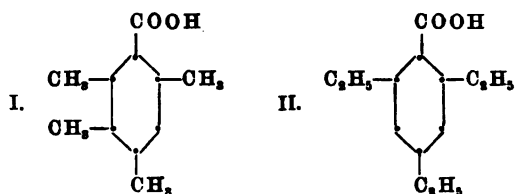
Aus diesen Verkettungsstudien geht vorläufig die interessante Thatsache hervor, daß die Bildung offener sauerstoffhaltiger Ketten mit Verzweigungen in ähnlicher Weise räumlich beeinflusst wird, wie die Ringbildung, d. h., daß die bei letzterer aus der Gliederzahl im Sinne der Baeyer'schen Spannungshypothese abgeleiteten günstigen oder ungünstigen Verhältnisse sich in ähnlicher Weise äußern, wie wenn es sich um die Bildung cyklischer oder acyklischer reiner Kohlenstoffverkettungen handelt. Damit ist die Berechtigung, auch für den Sauerstoff stereochemische Betrachtungen einzuführen, gegeben, und es sollen nun durch das Studium anderer Combinationen diese Verhältnisse geklärt werden.

Ester einbasischer Fettsäuren der aromatischen Alkohole gewann F. Bodroux<sup>2)</sup> aus den halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen und dem Bleisalz der betreffenden Säure, indem diese selbst als Lösungsmittel verwendet wurde, z. B.:



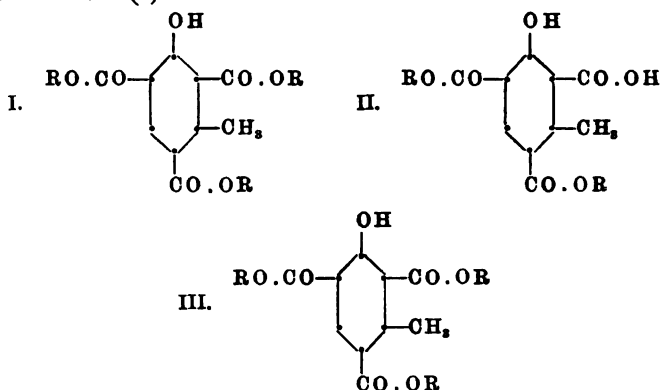
Zur Verseifung von Amidon, wie sie aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Cyanursäure und Aluminiumchlorid nach einer von L. Gattermann herrührenden und neuerdings<sup>3)</sup> verbesserten Methode erhalten werden, bedient sich der genannte Autor einer Abänderung des Bouveault'schen Verfahrens, indem er die Amide in verdünnter Schwefelsäure löst, zum Sieden erhitzt und Natriumnitrit einwirken läßt. So wurde unter anderem die Isodurolocarbonsäure I erhalten, die sich mit alkoholischer Salzsäure kaum verestern läßt:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1958. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 288; vergl. l. c. 21, 331. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1117.



Auch die *s*-Triäthylbenzoësäure (II) liefs sich so nicht verestern, ebensowenig die *s*-Diäthylmethylbenzoësäure und die *s*-Dimethyläthylbenzoësäure. Aethyl wirkt hier also sterisch wie Methyl.

G. Errera<sup>1)</sup> erhielt aus einem Diäthylester der Methyl-oxytrimesinsäure nach der Fischer'schen Methode nur 15 proc. neutralen Ester (I):



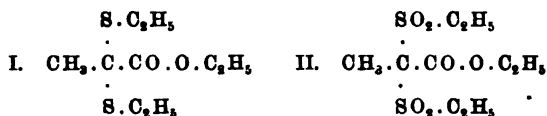
An welchem der beiden Carboxyle die Alkylgruppen im Diäthylester sitzen, läfst sich aus der V. Meyer'schen Regel nicht mit Sicherheit ableiten, da sie durch Hydroxyl, wie schon V. Meyer beobachtet hatte, beeinflusst wird.

Das gemischte Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure,  $\text{CH}_3\text{CO.O.CO.H}$ , Siedep.  $29^\circ$  ( $b = 17\text{ mm}$ ); Siedep.  $105$  bis  $120^\circ$  (!), hat A. Béhal<sup>2)</sup> aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid gewonnen. Es zerfällt leicht wie alle Anhydride.

### 3. $\text{C} \rightarrow \leftarrow \text{S} \rightarrow \leftarrow \text{C}$ .

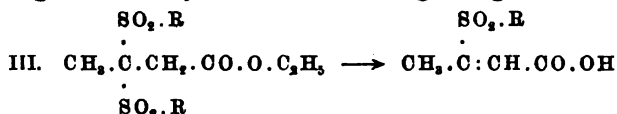
Durch Umsetzung von Ketonssäureestern mit Mercaptanen erhielt Th. Posner<sup>3)</sup> Verbindungen des Typus I, die bei der Oxydation in Disulfonderivate II übergingen:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2779. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 128, 1460. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2804.

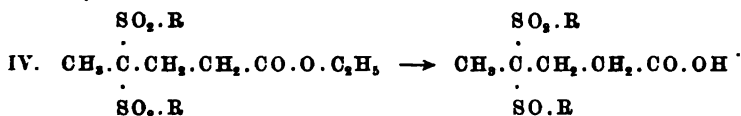


Die Condensation wurde durch Chlorwasserstoffgas herbeigeführt, die Oxydation durch Permanganat und Schwefelsäure.

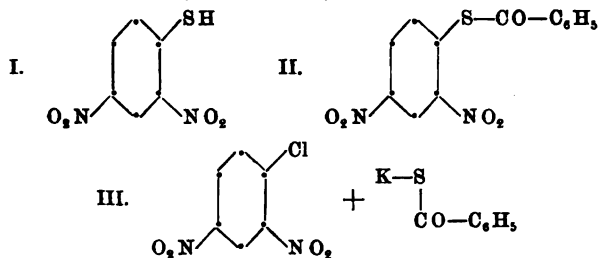
Die  $\alpha$ -Verbindungen (II) gaben bei der Verseifung Kohlensäureabspaltung und indifferente Producte, die  $\beta$ -Körper (III) unter Abspaltung von Aethylsulfinsäuren ungesättigte Säuren:



Die  $\gamma$ -Derivate aber lieferten in normaler Weise die Säuren:



Die Darstellung des Thioesters II aus Dinitrothiophenol I und Benzoylchlorid gelang nicht direct, wohl aber, allerdings mit wenig befriedigender Ausbeute, nach der Schotten-Baumann'schen Methode (Alkalizusatz):

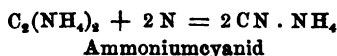
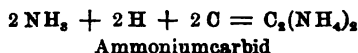


Am besten eignet sich die sub III formulirte Combination von Chlordinitrobenzol und thiobenzoësaurem Kalium<sup>1)</sup>.

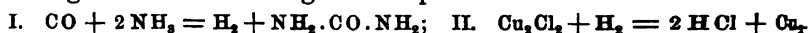
#### 4. C $\longrightarrow$ $\longleftarrow$ N.

D. Lance und R. L. E. de Bourgade ließen sich ein Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen patentiren<sup>2)</sup>, nach welchem Stickstoff der Luft und Wasserstoff (oder Kohlenwasserstoffe) sich unter Mitwirkung von Ammoniak folgendermaßen umsetzen sollen:

<sup>1)</sup> O. Kym, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3532. — <sup>2)</sup> D. R. P. 100 775. Jahrb. d. Chemie. IX.

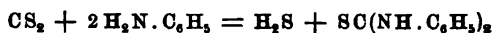


Harnstoff bildet sich nach A. Jouve<sup>1)</sup> beim Erhitzen einer Lösung von Kohlenoxyd in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung unter Abscheidung von Kupfermetall:



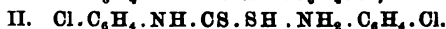
In analoger Weise bildet Anilin Diphenylharnstoff.

A. Hugershoff<sup>2)</sup> wies nach, daß bei der Darstellung von aromatischen Thioharnstoffen:



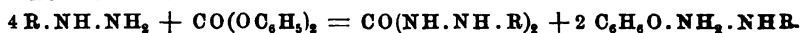
unreiner Schwefelkohlenstoff rascher reagiert als „reiner“, und daß dies auf die Anwesenheit von Schwefel zurückzuführen ist. Ein Zusatz von 10 Proc. Schwefel gestattet schon durch ein- bis zwei-stündiges Kochen im Wasserbad Anilin, o- und p-Toluidin, p-Phenetidin, p-Amidophenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin quantitativ in die entsprechenden Harnstoffderivate überzuführen.

o-Chloranilin<sup>3)</sup> giebt mit Schwefelkohlenstoff nicht den nach den Analogien (auch beim o-Toluidin erhältlichen) disubstituierten Thioharnstoff (I), sondern nur ein Oel, das vermuthlich chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin (II) ist:

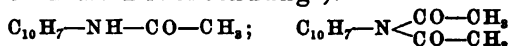


Ob hier sterische Behinderung vorliegt, soll noch näher untersucht werden<sup>4)</sup>.

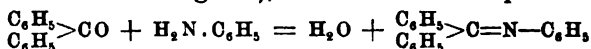
Eine Methode zur Darstellung der Carbazide fanden P. Caze-neuve und Moreau<sup>5)</sup> in der Umsetzung von Hydrazinen mit Phenolcarbonaten:



Bei der Acetylierung des  $\alpha$ -Naphthylamins bildet sich neben der Mono- auch die Diverbindung<sup>6)</sup>:



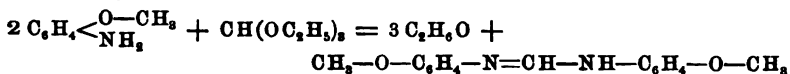
Die Bildung des Diphenylmethylenanilins mit 70 Proc. Ausbeute erzielte E. Nägeli<sup>7)</sup>, indem er die Componenten:



mit geschmolzenem Natriumsulfat erhitzte.

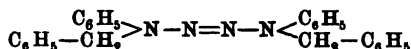
<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 114. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2245. — <sup>3)</sup> E. Grosch, l. c. 32, 1088. — <sup>4)</sup> W. Marckwald, l. c. 32, 1588. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 129, 1254. — <sup>6)</sup> E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1803. — <sup>7)</sup> Bull. soc. chim. 21, 785.

Die Umsetzung des Orthoameisensäureesters im Sinne der Gleichung:



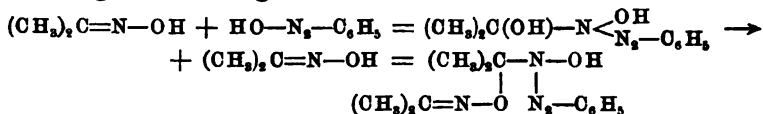
gelingt sowohl beim Para- als Ortho-Phenetidin und -Anisidin<sup>1)</sup>.

Bei der Einwirkung von Chinon auf  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazinsulfat erleidet nur die Base eine Verkettung zum Diphenyldibenzylhydrazon:



Der Körper krystallisirt in farblosen Rhomboëdern<sup>2)</sup>.

Die von J. Mai<sup>3)</sup> entdeckte Umsetzung von Oximen mit Diazokörpern deutet E. Bamberger<sup>4)</sup> auf Grund seiner Beobachtungen durch folgende Zeichen:

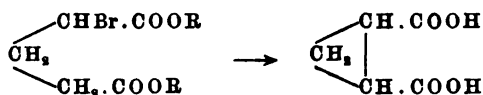


### Ringschließungen und Ringsprengungen.

## I. Kohlenstoffhaltige Ringe.



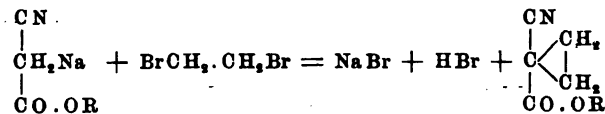
Die Bildung des Cyclopropansystems wurde in mehreren Fällen beobachtet. So erhielten N. E. Bowtell und W. H. Perkin<sup>5)</sup> die Transtrimethyldicarbonsäure aus Monobromglutarestern und alkoholischem Kali:



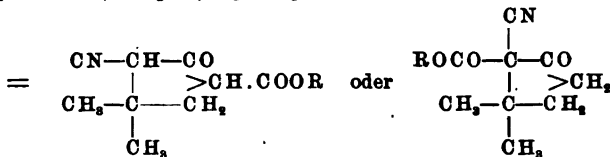
Aus Bromdimethylglutarester entstand in analoger Weise der Caronsäureester<sup>6</sup>). Natriumcyanessigester lieferte mit Aethylenbromid den Cyantrimethylencarbonsäureester<sup>7</sup>):

<sup>1)</sup> C. Goldschmidt, D.R.-P. 79 103, 103 982. — <sup>2)</sup> W. Mac Pherson, Amer. Chem. Journ. 22, 364. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3418; 25, 1687. — <sup>4)</sup> L. c. 32, 1546. — <sup>5)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 241. — <sup>6)</sup> W. H. Perkin und J. F. Thorpe, Chem. Soc. Journ. 75, 48. — <sup>7)</sup> H. C. H. Carpenter und W. H. Perkin, l. c. 75, 921.

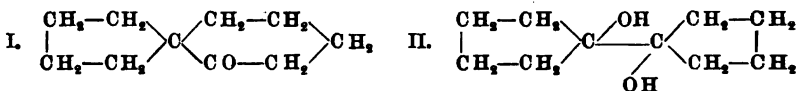




Ein Cyklopentanonderivat entsteht nach W. A. Noyes<sup>1)</sup> bei der Addition von Cyanessigester an den ungesättigten Ester:  $\text{CN.CH}_2\text{.COOR} + \text{CH}_2\text{:C(CH}_3\text{).CH}_2\text{.COOR}$  oder  $\text{CH}_3\text{.C(CH}_3\text{):CH.COO R}$



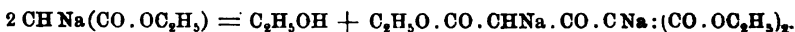
Das Pinakolin I erhielt W. Meister<sup>2)</sup> aus dem Pinakon II:



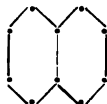
mit verdünnter Schwefelsäure. Hier liegt also der Uebergang eines fünfgliedrigen in einen sechsgliedrigen Ring vor, der im Widerspruch mit der Spannungstheorie steht. Die Tendenz des Sauerstoffs, sich mit dem Kohlenstoff doppelt zu verbinden, scheint danach die Differenz in den Spannungsverhältnissen zu überwiegen.



R. Willstätter<sup>3)</sup> beobachtete, daß der Verkettung von drei Malonestermolekeln mittelst Natriummetall zu Phloroglucin-tricarbonester<sup>4)</sup> bei 70 bis 90° eine Zwischenphase vorangeht, die zu Acetontricarbonester führt:

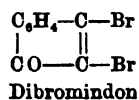
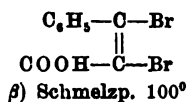
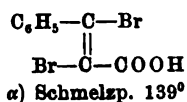


Der neue Ester besitzt stark sauren Charakter, löst sich in Bicarbonaten und röthet Lackmus in wässerig-alkoholischer Lösung wodurch er sich von dem bekannten Acetondicarbonester wesentlich unterscheidet. Durch Malonester und Natriumalkoholat wird er in Phloroglucintricarbonester übergeführt.



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2289. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 2054. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 1272. — <sup>4)</sup> A. v. Baeyer, l. c. 18, 3454.

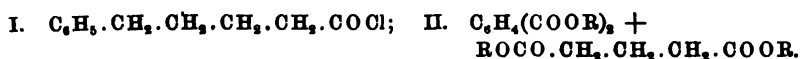
Während die  $\beta$ -Dibromzimmtsäure beim Verreiben mit concentrirter Schwefelsäure Dibromindon liefert,



die  $\alpha$ -Säure so unangegriffen bleibt, gelingt es, auch letztere in Dibromindon überzuführen durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid im Vacuum: Ausbeute 80 Proc.<sup>1)</sup>

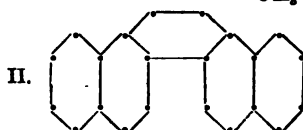
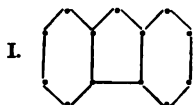
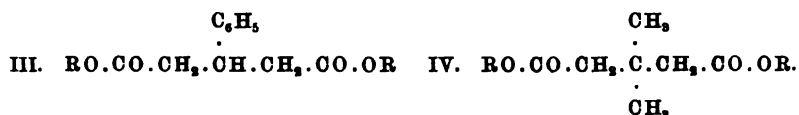


Phenoketoheptamethylen erhielten F. St. Kipping und L. Hall<sup>2)</sup> aus Phenylvaleriansäurechlorid (I) und Aluminiumchlorid:



Phtalylglutarestern wird aus Phtalester und Glutarestern (II) bei der Einwirkung von Natriumalkoholat erzeugt<sup>3)</sup>.

Außer dem Glutarestern reagierten in analogem Sinne der  $\beta$ -Phenylglutarestern III, während bei  $\beta\beta$ -Dimethylglutarestern IV die gleichen sterischen Reaktionshinderungen auftraten wie bei der Condensation dieses Esters mit Oxalester:



Das dem Skelett I entsprechende Methylisopropylhexahydrofluoren gewann O. Wallach<sup>4)</sup> aus Benzylmenthol durch Wasserabspaltung.

Das Picen (II) entsteht nach T. Hirn<sup>5)</sup> aus  $\alpha$ -Dinaphtostilben in der Hitze.

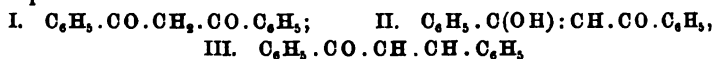
<sup>1)</sup> Th. Lanzer, l. c. 32, 2477. — <sup>2)</sup> Proc. chem. Soc. 15, 173. —

<sup>3)</sup> W. Dieckmann, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2227. — <sup>4)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 305, 264. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3341.

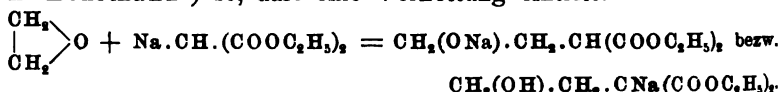
## II. Sauerstoffhaltige Ringe.



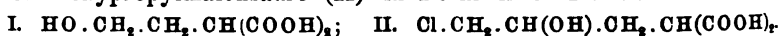
J. Wislicenus<sup>1)</sup> wies nach, daß das seither als Dibenzoylmethan (I) bezeichnete Product ein Keto-Enol (II) ist, und daß ein Isomeres desselben (I oder III) von Löwenheim aus Benzalacetophenonbromid und alkoholischem Kali erhalten wurde:



Die Umsetzung von Natriummalonester mit Aethylenoxyd und mit Epichlorhydrin verläuft nach W. Traube und E. Lehrmann<sup>2)</sup> so, daß eine Verkettung eintritt:

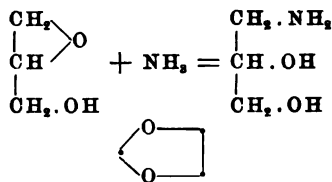


Es wurden nach dieser Reaction die Oxäthylmalonsäure (I) und Chloroxypropylmalonsäure (II) in Form ihrer Amide isolirt:



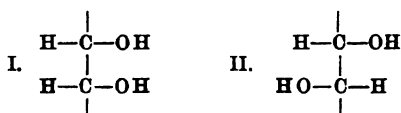
L. Knorr<sup>3)</sup> beobachtete, daß absolut trockenes Acetalamin mit Aethylenoxyd bei Zimmertemperatur nicht reagirt, daß aber bei Gegenwart von Wasser leicht Addition eintritt. Aethylenoxyd verhält sich auch gegen Methylacetalamin analog und wirkt auf trockenes Ammoniak und trockenes Methyl- und Aethylamin gar nicht oder nur äußerst träge, während es bekanntlich mit der Lösung dieser Basen mit explosionsartiger Heftigkeit reagirt. Das Verhalten dieser Combinationen erscheint verständlich im Lichte der Ionentheorie.

Die Synthese von Propendiolaminen gelang L. und E. Knorr<sup>4)</sup> durch Addition von Ammoniak und fetten Basen an Glycid:

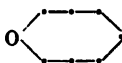


B. Tollens<sup>5)</sup> constatirte, daß die sterische Anordnung der beiden Hydroxyle I keine Methylenverbindung zuläßt, wohl aber die Anordnung II:

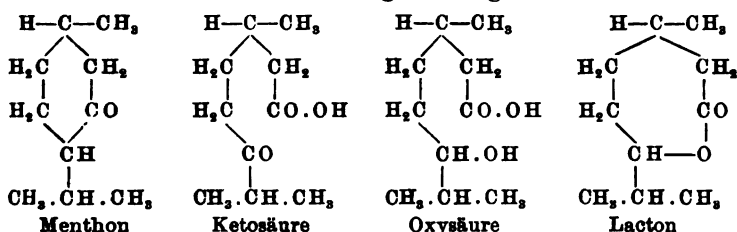
<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 308, 219. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 721. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 729. — <sup>4)</sup> l. c. 32, 750. — <sup>5)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 310, 183.



Im ersten Falle kann man annehmen, daß „kein Raum für das Methylen vorhanden ist, indem die beiden O zu nahe an einander liegen, so daß sie  $\text{CH}_2$  nicht zwischen sich aufnehmen können“.



Die für die Constitutionsbestimmung von Oxyssäuren wichtige Frage<sup>1)</sup>, ob nur die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung des Hydroxyles zur Lactonbildung befähigt, wurde durch den Nachweis der Existenz eines  $\epsilon$ -Lactons<sup>2)</sup> beleuchtet. Dieses 2,6-Dimethyloctansäure-3,8-olid steht zum Menthon in folgendem genetischen Verhältniß:

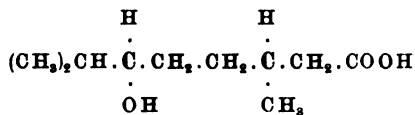


Bei der Destillation der Oxysäure geht stets ein Theil unverändert über. Das Lacton tritt ebenso wie die Oxysäure in zwei Modificationen auf:

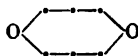
I. Lacton, Schmelzp. ca. 8 bis 10°; Oxysäure: flüssig.

II. „ „ 47°; „ Schmelzp. 65°.

Die beiden Oxysäuren gaben dieselbe Ketosäure. Demnach scheint die beobachtete Isomerie durch das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom bedingt zu sein:

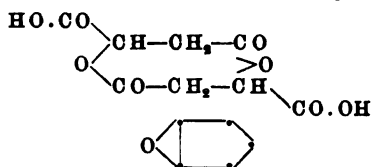


Das hochschmelzende Lacton entsteht auch direct aus Menthon durch Caro's Reagens (s. Oxydationen).

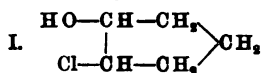


<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3619—3624. — <sup>2)</sup> Vergl. E. Oehler, l. c. 29, 27.

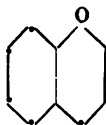
P. Walden<sup>1)</sup> erörterte gelegentlich der von ihm aus l-Aepfelsäure dargestellten Anhydroproducte die Möglichkeiten der Ringschließung und ertheilte dem einen der erhaltenen Körper (Malid) die Formel eines achtegliedrigen Ringes:



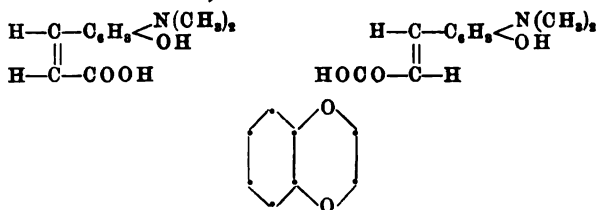
Cyklopentenoxyd entsteht nach W. Meister<sup>2)</sup> aus Chlorkyklopentanol (I) und Kalihydrat:



Der Ring wird durch concentrirte Salzsäure gesprengt.



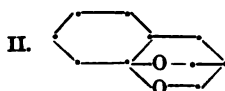
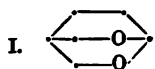
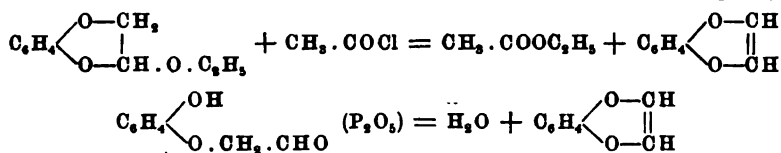
Cumarinbildung aus Acetessigester und dessen Substituten tritt ein bei Metadimethyl-(diäthyl-)aminophenol, nicht aber bei den ortho- und para-Verbindungen. Das verschiedene Verhalten der Oxycumarine und des Dimethylcumarins in der Neigung zur Bildung der stabilen Cumarsäure findet eine einfache Erklärung in der Cis-trans-Isomerie<sup>3)</sup>:



Während Derivate dieser bicyclischen Combination sich aus Brenzcatechinabkömmlingen leicht darstellen lassen, falls die rechts von den Sauerstoffatomen gezeichneten Kohlenstoffatome einfach mit einander gebunden sind, gelingt der Ringschluss nicht mittelst Acetylenbromid:  $\text{Br.CH=CH.Br}$ . Derivate des un-

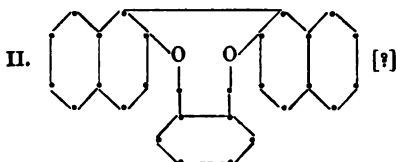
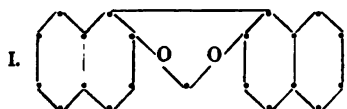
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2719. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 2052. — <sup>3)</sup> H. v. Pechmann, l. c. 32, 3681—3704.

gesättigten Ringes können aber auf Umwegen dargestellt werden. So entsteht Aethenbrenzcatechin nach folgenden Gleichungen <sup>1)</sup>:



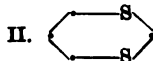
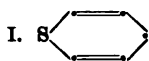
Die Combination I ist in einem Anhydrid enthalten, das D. Vorländer und S. Gärtner <sup>2)</sup> aus Malonsäure und Mesityloxid gewannen, II entspricht einem aus Pulegon und Malonester gebildeten Ketodilacton <sup>3)</sup>.

Complicirtere Combinationen gewann R. Fosse <sup>4)</sup> aus  $\beta$ -Dinaphthol durch Umsetzung mit Benzal- oder Aethylidenchlorid (I), bezw. mit Phthalylchlorid (II):

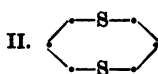
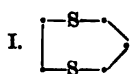


### III. Schwefelhaltige Ringe.

Der sechsgliedrige Tetramethylenedisulfidring II ist im Gegensatz zu der so labilen Penthiohengruppe I recht beständig <sup>5)</sup>:

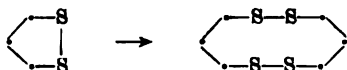


W. Autenrieth und K. Wolff <sup>6)</sup> erzielten Ringschlüsse, indem sie Aethylenbromid (I) und Trimethylenbromid (II) auf Trimethylenmercaptannatrium einwirken ließen:

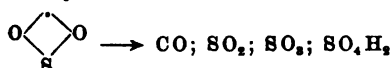


<sup>1)</sup> Ch. Moureu, Compt. rend. 128, 433, 559; Bull. soc. chim. [3] 21, 99, 294, 298; Ann. chim. phys. [7] 18, 76. — <sup>2)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 304, 5. — <sup>3)</sup> l. c. 304, 7. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 655. — <sup>5)</sup> W. Autenrieth und K. Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1377. — <sup>6)</sup> l. c. 32, 1377.

Auch Phtalsäureanhydrid liefert bei Gegenwart von Chlorzink mit Trimethylenmercaptan einen Ringkörper III<sup>1)</sup>. Das aus der Dinatriumverbindung des genannten Mercaptans bei der Einwirkung von Jod entstehende Product ist wahrscheinlich bimer:



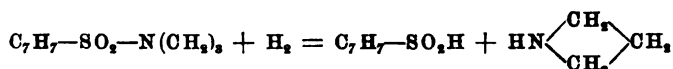
Ebenso dürfte das als „Methylensulfat“ bezeichnete Product, das M. Délépine<sup>2)</sup> aus Trioxymethylen und rauchender Schwefelsäure gewann, ein Polymeres des Skeletts



fein, da es ein schwer lösliches, fast geruchloses Pulver darstellt, das gegen 155° schmilzt und beim Erhitzen die oben formulirten Zersetzungsproducte liefert.

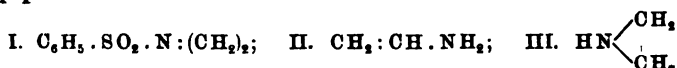
#### IV. Stickstoffhaltige Ringe.

Das gegen Säuren sehr empfindliche, leicht aufspaltbare Trimethylenimin gewannen C. C. Howard und W. Marckwald<sup>3)</sup> aus seiner p-Toluolsulfoverbindung durch Behandeln mit Amylalkohol und Natrium. Das spaltende Agenz ist hier der Wasserstoff:



Die Base siedet bei 63° (*b* = 748 mm), raucht an der Luft und giebt mit Essigsäure und Nitrit ein Nitrosoderivat.

Durch die Ueberführung in ein Benzolsulfodimethylenimid I



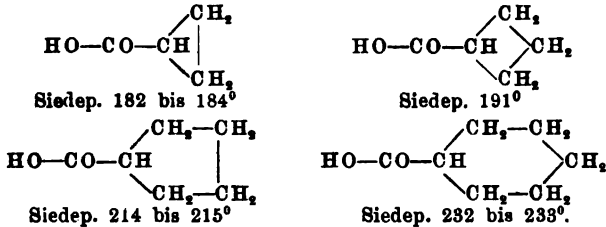
erbrachten die genannten Forscher den Nachweis, daß die von S. Gabriel und R. Stelzner<sup>4)</sup> aus Bromäthylamin erhaltene Base nicht Vinylamin (II), sondern Dimethylenimin (III) ist. Folgende Tabelle zeigt die physikalischen Constanten der Polymethylenimine:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1371. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 831; Bull. soc. chim. [3] 21, 1055. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2032, 2036. —

<sup>4)</sup> l. c. 28, 2929.

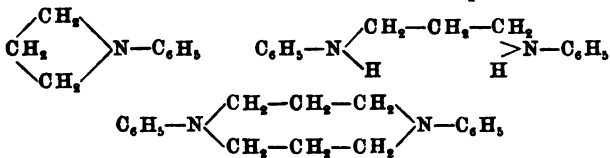
	Siedep.	spec. Gew.	bei
$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	55 bis 56°	0,8321	24°
$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	63°	0,8436	20°
$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	87,5 bis 88,5°	0,8520	22,5°
$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	105 bis 107°	0,8814	0°/4°

Die auffallend geringe Differenz in den Siedepunkten der beiden ersten Glieder scheint mit den Spannungsverhältnissen des drei- und viergliedrigen Ringes zusammenzuhängen und wiederholt sich bei den Polymethylencarbonsäuren:

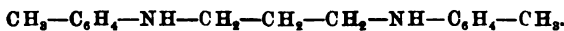


M. Scholtz beobachtete weitere sterische Hinderungen chemischer Reactionen<sup>1)</sup>.

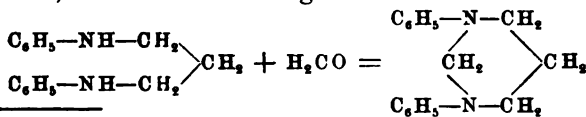
Der Einfluß eines zur Aminogruppe des Benzols ortho-ständigen Substituenten zeigte sich bei Umsetzungen des Trimethylenbromids. Anilin liefert drei Körper:



von denen der mittlere weitaus der Menge nach überwiegt. Orthotoluidin liefert nur das Product:



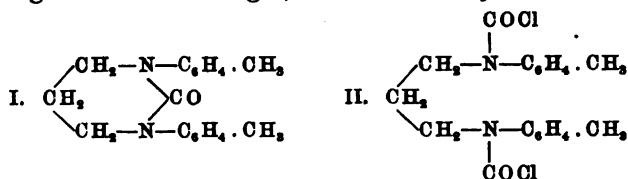
Andere Hinderungen, die nicht auf Orthoeinfluss zurückzuführen sind, wurden bei der folgenden Reaction beobachtet:



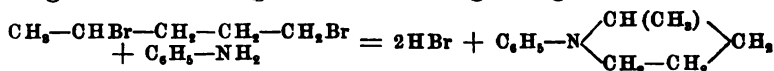
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2251—2256.



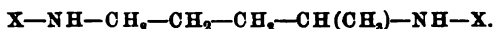
Das Anilinderivat reagiert leicht mit Formaldehyd, das ortho- und para<sup>1)</sup>-Toluidinderivat aber nicht. Das letztere giebt auch mit Phosgen nicht den Ring I, sondern das acyclische Gebilde II:



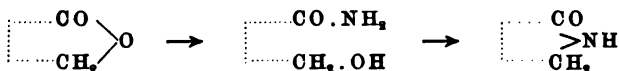
Da das Anilinderivat des Typus I leicht entsteht<sup>2)</sup>, hat man es hier also mit Einflüssen des paraständigen Methyls zu thun, die gewiß in der Folge sich noch häufiger zeigen werden:



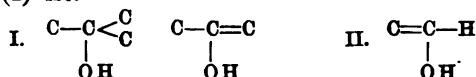
Phenylmethylpyrrolidin entsteht aus 1,4-Dibrompentan und Anilin. Ein analoger Ringschluss wurde mittelst para-, nicht aber mittelst ortho-Toluidin, ferner mittelst meta-Nitro-, nicht mit ortho-Nitroanilin erzeugt. Die Orthoverbindungen ergeben, wie früher bei Xylylenbromid nachgewiesen, Disubstitute<sup>3)</sup>:



H. Meyer<sup>4)</sup> hat 51 Lactone auf ihr Verhalten zu Ammoniak geprüft. Es findet entweder keine Einwirkung statt oder es entsteht ein Oxyssäureamid oder schliesslich ein Imid (Lactam):



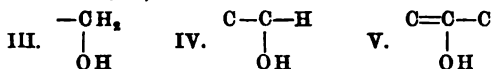
Die Zahl der ringbildenden Kohlenstoffatome ist für die Frage der Lactambildung belanglos, da diese bei  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactonen aller Ringsysteme vorkommt. Dagegen ist ausschlaggebend, womit das den Hydroxylsauerstoff tragende Kohlenstoffatom verbunden ist. Die Imidbildung tritt dann ein, wenn dieser Kohlenstoff tertiär (I) ist:



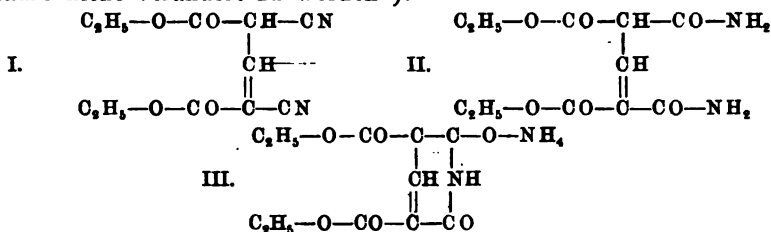
oder wenn die Hydroxylgruppe mit einem secundären doppelt gebundenen Kohlenstoffatom verbunden ist (II). Säureamide von mehr oder weniger labilem Charakter bilden sich, wenn die

<sup>1)</sup> Vergl. C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3257. — <sup>2)</sup> l. c. 20, 781. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 848. — <sup>4)</sup> Monatsch. Chem. 20, 717.

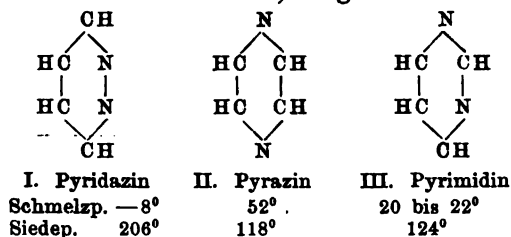
Hydroxylgruppe einen primären Alkoholrest (III) repräsentirt, wenn sie secundär (IV) ist oder Phenolcharakter besitzt (V):



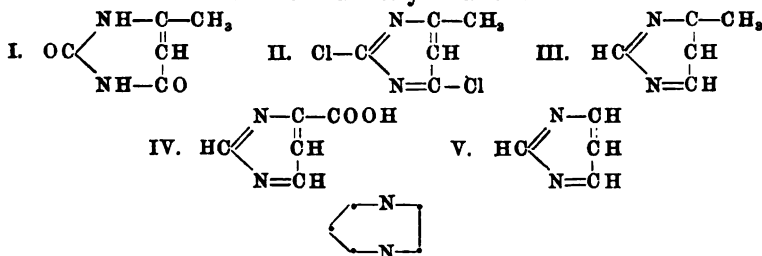
Die Zersetzung des Dicyanglutaconesters (I) in kochender alkoholischer Lösung führt nicht, wie G. Errera<sup>1)</sup> behauptet hatte, zu dem Diamid II, sondern zu einem Ammoniumsalz III, das die merkwürdige Eigenschaft zeigt, durch kochende 50proc. Essigsäure nicht verändert zu werden<sup>2)</sup>:



S. Gabriel und J. Colman<sup>3)</sup> verglichen die Ringe:



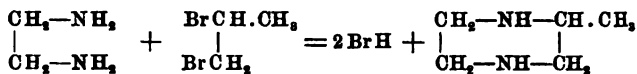
Auffallend hoch ist der Siedepunkt des ersten Isomeren. Das Pyrimidin wurde aus der Säure IV durch Erhitzen, diese aus dem Methylpyrimidin III durch Oxydation und letzteres durch Reduction des Methyldichlorpyrimidins II erhalten. Das letztere entstand aus dem bekannten Methyluracil I:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1241. — <sup>2)</sup> M. Guthzeit, l. c. 32, 781. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 1525.

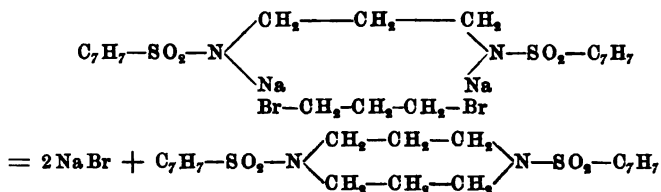
Trimethylenäthylendibenzolsulfamid erhielt L. Bleier<sup>1)</sup> aus Aethylendibenzolsulfamid und Trimethylenbromid.

H. Ladenburg (l. c.) macht darauf aufmerksam, daß die Bildung des Siebenerringes verhältnißmäßig leicht erfolgt, während der Sechsering aus Methylpiperzin:

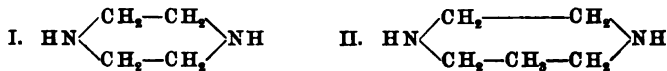


auf keine Weise erhältlich war.

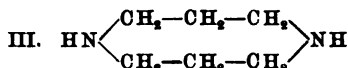
Bei dem Versuche, den achthgliedrigen Ring des Bistri-methylendi-p-toluolsulfimids darzustellen:



erzielten C. C. Howard und W. Marckwald<sup>2)</sup> nur eine schlechte Ausbeute, die sie auf den Widerstand gegen die Bildung des achthgliedrigen Ringes zurückführen. Die Bildung des siebengliedrigen Ringes (II) erfolgt viel glatter, aber keineswegs quantitativ, wie die analoge Piperazinbildung (I):

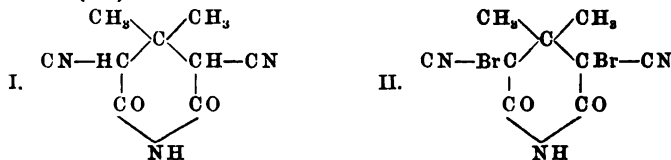


Schmelzp. 104°; Siedep. 145 bis 146°. Krystalle, Siedep. 168 bis 170°.

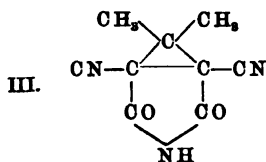


Schmelzp. 14 bis 15°; Siedep. 186 bis 188°.

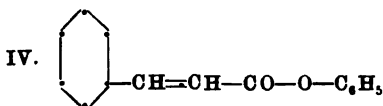
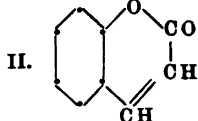
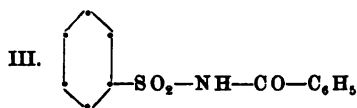
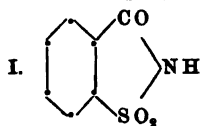
Nach J. Guareschi und E. Grande<sup>3)</sup> bilden fette Ketone mit Cyanessigester und Ammoniak substituierte Glutarimide (I), die in Bromderivate (II) überführbar sind. Letztere verlieren beim Erhitzen Brom und liefern eine Trimethylenringcom-bination (III):



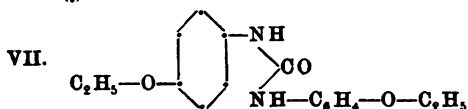
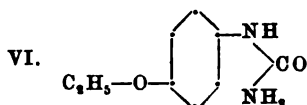
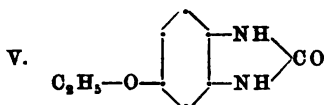
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1825. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 2039. — <sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1899, II, 439.



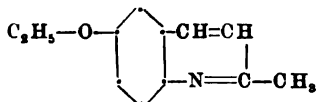
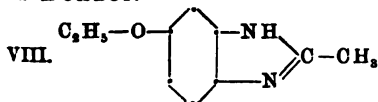
G. Cohn<sup>1)</sup> lieferte einen Beitrag zu der Frage des Zusammenhangs von chemischer Constitution und physiologischer Wirkung. In den Fällen des Saccharins (I) und Cumarins (II) scheint der Ringschluss von Einfluss, da die Producte III und IV geschmacklos resp. geruchlos sind:



Die Erwartung, daß das Aethoxybenzimidazolone (V), ein dem Dulcin (Sucrol) VI ähnlich gebauter Körper, süß schmecken würde, hat sich nicht bestätigt. Der Diäthoxydiphenylharnstoff (VII) ist gleichfalls unwirksam:

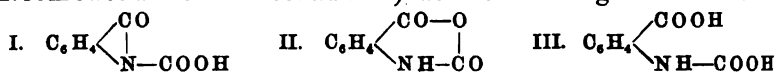


Bemerkenswerth ist ferner das Verhalten des Aethenyläthoxyphenylendiamins (VIII), welches weder anästhesirende noch antipyretische Eigenschaften hat, obwohl es zum Aethoxychinaldin (IX) in einem ähnlichen Verhältniß steht wie Pyrrol zu Benzol:

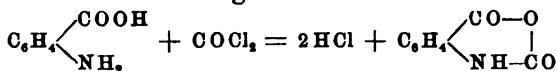


<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2239.

E. Erdmann<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß die Isatosäure, nicht wie H. Kolbe, der Entdecker der Substanz, sowie E. v. Meyer glaubten, eine echte Säure (I), sondern ein Anhydrid (II) ist, was schon Niementowski und Rozanski<sup>2)</sup> wahrscheinlich gemacht hatten:

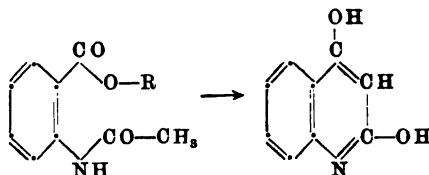


Die Eigenschaften und insbesondere die Bildung aus Anthranilsäure mittelst Phosgen:



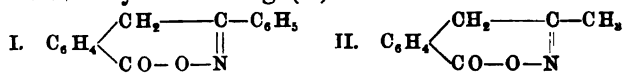
steht mit dieser Auffassung im besten Einklang. Die eigentliche Säure III ist nicht existenzfähig.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig liefen sich ein Verfahren zur Erzeugung von Pyridin- bzw. Chinolin-abkömmlingen patentiren<sup>3)</sup>, nach welchem Natrium auf die Acetyl-derivate von o-amidirten Carbonsäureestern einwirkt:

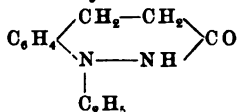


Betrachtungen über die Existenz stickstoffhaltiger sieben-gliedriger Ringe stellten S. Gabriel und Th. A. Maafs an<sup>4)</sup>. Sie lassen nur folgende Repräsentanten gelten:

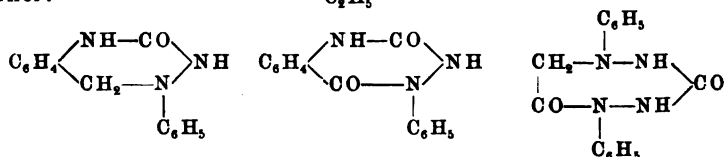
Oximanhydrid der  $\beta$ -Desoxybenzoin-o-carbonsäure (I), sowie die Methylverbindung (II):



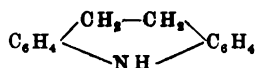
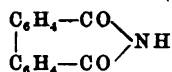
Aethylhydrocarbazonstyryl:



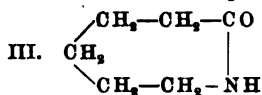
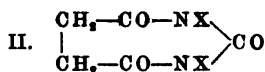
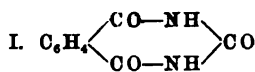
ferner:



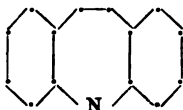
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2159. — <sup>2)</sup> l. c. 22, 1673. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 102894. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1266.



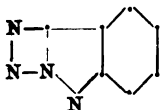
Als zweifelhaft bezeichnen sie Phthalureid I sowie die Succinureide II:



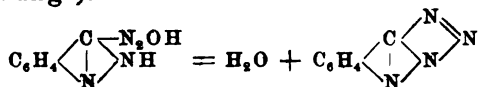
Das Lactam der  $\epsilon$ -Amidocaprönsäure (III) entsteht aus  $\epsilon$ -Amidocaprönsäure durch Erhitzen. Der Ringschluss geht viel weniger glatt als bei  $\gamma$ -Amidobutter- und  $\delta$ -Amidovaleriansäure. Der Ring ist in allen Fällen giftig, die Amidosäuren sind es nicht.



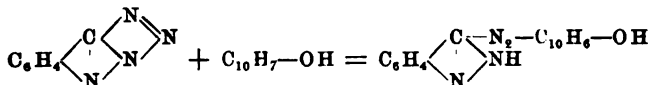
o-Imidodibenzyl bildet sich aus salzsaurem o-Diamidobenzyl und o-Diamidobenzyl. Der Unterschied dieser Reaction von der des o-Diamidostilbens, welche Dihydrindol liefert, wird von J. Thiele und O. Holzinger<sup>1)</sup> auf räumliche Ursachen zurückgeführt.



Indazoltriazolene entstehen aus Indazoldiazohydraten beim Kochen mit Wasser, ferner aus Iz-Azimidoindazolen bei der Diazotirung<sup>2)</sup>:



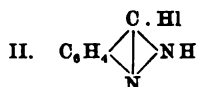
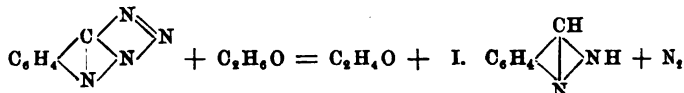
Die Sprengung des doppelt gebundenen Stickstoffpaares findet außerordentlich leicht beim „Kuppeln“ statt:



<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 305, 97. — <sup>2)</sup> E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1773—1797.

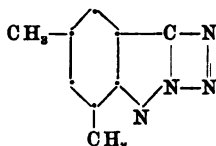
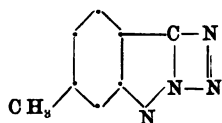
An der Luft sind die Verbindungen beständig, im Glühröhrchen verpuffen sie schwach.

Alkohol spaltet zu Indazol (I):

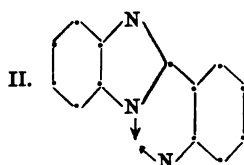
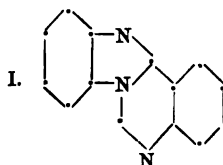


Salzsäure und Jodwasserstoffsäure spalten analog zu II, Bromwasserstoff aber liefert unter Ringspaltung, reducirender und bromirender Wirkung sieben verschiedene Körper.

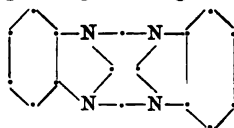
Außer Phenylen (s. o.) sind als Ringbestandtheile noch studirt: Monomethylindazoltriazolen aus diazotirtem asymmetrischem Xylidin und Dimethylindazoltriazolen aus Diazomesidin:



Die Beobachtungen, welche St. v. Niementowski<sup>1)</sup> an neuen Dianhydroverbindungen der Ringcombination (I)



gemacht hat, sprechen seiner Ansicht nach für die Erweiterung der Baeyer'schen Spannungstheorie auf heterocyklische Systeme. Die Körper sind weniger beständig als die einfachen Benzimidazole, die leichtere Spaltbarkeit (II) wird auf die größeren Spannungen des sechsgliedrigen Ringes zurückgeführt.



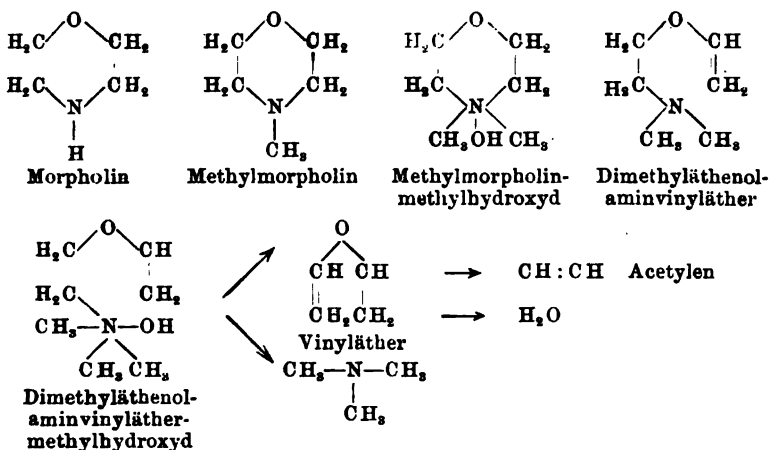
O. Fischer<sup>2)</sup> ertheilt den aus Formaldehyd und Orthodiaminen entstehenden Basen nunmehr die gezeichnete Formel,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1456. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 246.

welche vollständig analog dem von C. A. Bischoff<sup>1)</sup> für das Condensationsproduct von Formaldehyd mit Aethylendiamin aufgestellten Typus ist.

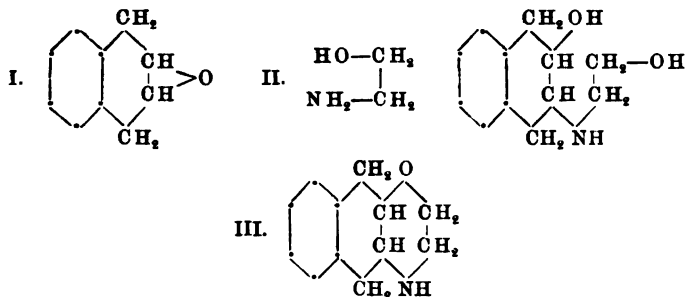
### V. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

Die Zerlegung des Morpholins durch erschöpfende Methylierung geht nach L. Knorr und H. Matthes<sup>2)</sup> durch folgende Phasen:



Der Vinyläther wurde nicht als solcher, sondern in der Form von lockeren braunen Massen (Polymerisationsproducten) isolirt.

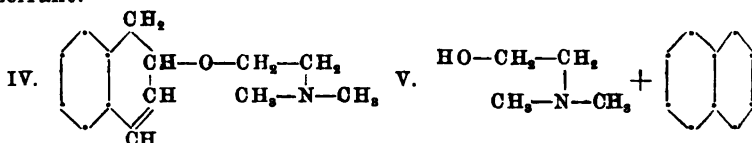
Die für die Constitutionsfrage des Morphins wichtige Zerlegung des Naphtalanmorpholins (III) wurde gleichfalls von L. Knorr<sup>3)</sup> durchgeführt. Die Synthese der Base erfolgte aus Tetrahydronaphtylenoxyd (I) und Amidoalkohol (II):



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3254. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 736. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 743.

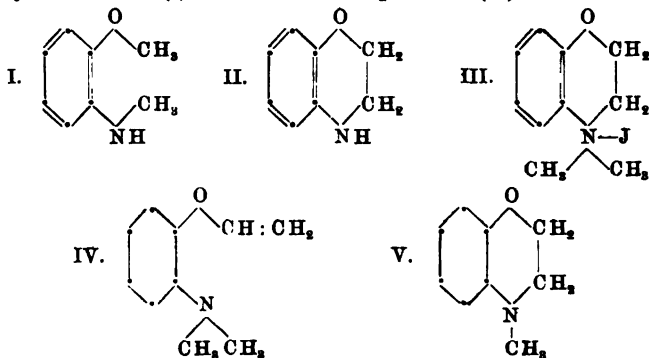


Das Jodmethylat der letzteren Base liefert mit Natronlauge den Dihydro- $\beta$ -naphtholäther des Dimethyläthanolamins (IV), der mit Säuren in Naphtalin und Oxäthyl-dimethylamin (V) zerfällt:



Es liegt hier ein Analogon zur Codeinspaltung vor. Während aber diese erst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder durch gasförmige trockene Salzsäure herbeigeführt wird, spaltet sich der Aether IV schon in wässriger Lösung, wenn nur 1 Proc. Salzsäure zugesetzt wird; es äußert sich also auch hier die Tendenz der dihydrierten aromatischen Systeme, in die wasserstoffärmsten, echt aromatischen überzugehen.

Interessante Reactionsvergleiche stellte L. Knorr<sup>1)</sup> an am Methylanisidin (I) und Phenmorpholin (II):



Letzteres wurde in das Dimethylphenmorpholinium-jodid (III) übergeführt, das bei der Spaltung mit kochender Natronlauge den Vinyläther des Dimethyl-o-amidophenols (IV) gab, der seinerseits weitgehende Reactionsanalogien mit dem Methylphenmorpholin (V) zeigte.

### Gruppenreagentien.

Wie der Acetylgehalt des Leuchtgases leicht durch den prächtig rothen Niederschlag sich nachweisen läßt, den mit Ammoniak und Hydroxylamin combinirte Cuprisalzlösung:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 732.



ausfällt, beschrieb L. Ilosvay von Nagy Ilosva<sup>1)</sup>.

Eine deutliche Farbenreaction<sup>2)</sup> (enzianblau bis grünlich) zeigten folgende Aldehyde mit Piperidin und Nitroprussidnatrium, wobei die Zahlen die Menge Wasser angeben, in der noch 1 g Substanz Reaction zeigt: Acrolein 3000; Acetaldehyd < 12000; Paraldehyd 1000; Propionaldehyd 1000; Zimmtaldehyd ist sehr wenig empfindlich, Formaldehyd, Trichloraldehyd, Isobutyraldehyd, Benz-, Salicyl-, Phenylacetaldehyd, Oenanthol und Furfurol geben keine Reaction.

Zum Nachweis und zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen empfiehlt E. Bamberger<sup>3)</sup> das p-Nitrophenylhydrazin, von dem E. Hyde<sup>4)</sup> eine Reihe neuer Derivate dargestellt hat.

O. Ruff und G. Ollendorff schlugen als geeignetes Agens zur Isolirung, zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern<sup>5)</sup> das Benzylphenylhydrazin vor:

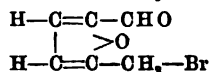
l-Xylosebenzylphenylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ , weisse Nadeln . . Schmelzpt.  $99^\circ$   
d-Arabinosephenylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  . . . . . 174°

[die l-Form schmilzt<sup>6)</sup> bei  $170^\circ$ ]. Die geringe Löslichkeit in 75 proc. Alkohol gestattet eine Trennung der Arabinose von Xylose, Glucose und Galactose.

d-Glucosebenzylphenylhydrazon schmilzt bei  $165^\circ$  [nicht bei  $150^\circ$ ]). Die Spaltung der Hydrazone erfolgt durch Formaldehydlösung: es scheidet sich Formaldehydhydrazon als schweres Oel ab, der Rest wird ausgeäthert und die wässrige Flüssigkeit zur Entfernung des Formaldehyd wiederholt eingedampft.

Das Formaldehydbenzylhydrazon, aus den Componenten dargestellt, erstarrt zu weissen Nadeln vom Schmelzpt.  $41^\circ$ .

Die aus Kohlehydraten bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in ätherischer Lösung beobachtete Purpurfärbung ist nach H. J. H. Fenton und M. Gostling<sup>7)</sup> auf die Bildung des von ihnen isolirten Brommethylfurfuraldehyds:

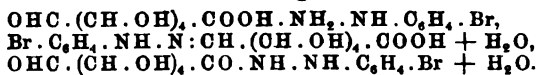


zurückzuführen.

p-Bromphenylhydrazin ist ein spezifisches Reagens auf Glucuronsäure, mit der es nach C. Neuberg<sup>8)</sup> 80 bis 85 Proc.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2697. — <sup>2)</sup> L. Lewin, l. c. 32, 3788.  
— <sup>3)</sup> l. c. 32, 1806. — <sup>4)</sup> l. c. 32, 1810. — <sup>5)</sup> l. c. 32, 3235. — <sup>6)</sup> Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 97, 227.  
— <sup>7)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 423. — <sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2895.

der theoretischen Menge einer bei 236° schmelzenden Verbindung liefert. Dieser kommt eine der folgenden Formeln zu:



Wie Piperidin<sup>1)</sup> ein normales (I) und ein abnormes (II) Goldchloriddoppelsalz giebt:



liefern auch Isopropylamin, 1-Methylpiperidin, 2-5-Dimethylpyrrolidin und Chinolin abnorme Chloraurate, nicht aber Methylamin, Coniin, 2-Methylpyrrolidin, Anilin, Pyridin. Ein Zusammenhang mit der Constitution ist nicht ersichtlich. Die abnormen Salze werden durch Wasser schon in der Kälte glatt in die normalen übergeführt. Die meisten krystallisiren gut und können zur Identificirung der Basen gute Dienste leisten.

Pyridin läßt sich noch zu  $\frac{1}{10}$  Proc. in wässeriger oder alkoholischer Lösung durch  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol nachweisen<sup>2)</sup>.

### Bestimmungsmethoden.

E. Täuber<sup>3)</sup> wies nach, daß bei der Prüfung organischer schwefelhaltiger Substanzen auf Stickstoff nach der Methode von Jacobsen (metallisches Kalium und Eisenpulver) durch die Mitwirkung des Luftstickstoffs Cyankalium entsteht. Statt der Jacobsen'schen Probe empfiehlt sich die Lassaigue'sche, nur muß man, wenn Schwefel vorhanden ist, eine größere Menge Kalium verwenden [C. Gräbe<sup>4)</sup>] und die angesäuerte Reactionsmasse mit Eisenchlorid versetzen, da durch Schwefelkalium das zugefügte Eisenoxyd reducirt wird.

Ueber die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in flüchtigen organischen Flüssigkeiten haben F. W. Streatfield und L. Eynon<sup>5)</sup> Erfahrungen gesammelt und angegeben, wie ein Rückwärtsdiffundiren durch einen besonderen Apparat im Verbrennungsrohr vermieden werden kann.

Für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode kommt die Anwendung des elektrischen Stromes neuerdings in Betracht. Statt das Gemisch der organischen Substanz mit der Säure (4 cm rauchende und 8 cm concentrirte Schwefelsäure) mit der Flamme zu erhitzen, benutzen C. C. L. G. Budde und C. V. Schon<sup>6)</sup> den

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 906. — <sup>2)</sup> E. Vongerichten, l. c. 32, 2571; vergl. L. Spiegel, l. c. 2834. — <sup>3)</sup> l. c. 3150. — <sup>4)</sup> l. c. 17, 1178. — <sup>5)</sup> Chem. News 79, 50. — <sup>6)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 38, 334.

elektrischen Strom, der pro Analyse einen Pfennig kostet. Die Resultate stimmen in den meisten Fällen mit der Theorie. Die Methode der „elektrolytischen Aufschliessung“ ist auch anwendbar bei den Alkaloiden, wo die Kjeldahl'sche Methode nicht brauchbar ist. Dagegen versagt die neue Methode bei Harnsäure, Cyanursäure und anscheinend überhaupt bei Ringen, die mehr als ein Stickstoffatom als Ringglied enthalten.

Ueber die beste Methode, Schwefel in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, hat zwar eine lebhafte Discussion stattgefunden<sup>1)</sup>, die aber noch nicht zu einer vollständigen Klärung der Frage geführt hat.

Für die Bestimmung des Phosphors empfiehlt Ch. Marie<sup>2)</sup> als Oxydationsmittel eine Combination von Salpetersäure und Kaliumpermanganat. Die Phosphorsäure wird schliesslich mit Molybdänlösung gefällt. Die Methode ist auch anwendbar bei solchen Substanzen, die sonst mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 200° zu erhitzen waren.

Eine analytische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Formaldehyd sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen hat G. H. A. Clowes<sup>3)</sup> ausgearbeitet. Sie beruht auf der Verwendung von Phloroglucin und Säure. Die Belegzahlen stammen hauptsächlich von den Mono-, Di- und Trimethylenverbindungen des Mannits, Sorbits, Dulcits, Rhamnits, der Glucose-, der Glucon-, Galacton- und Xylonsäure, der Weinsäure, der Rhamnonsäure vom Mannonsäurelacton, ferner von der Zuckerlactonsäure und vom Saccharin und zeigen genügende Uebereinstimmung, um die Zahl der Methylengruppen zu erkennen.

Das zuerst von E. Fischer<sup>4)</sup> dargestellte p-Dihydrazinodiphenyl bildet nach C. Neuberg<sup>5)</sup> mit Formaldehyd ein charakteristisches Hydrazon:



welches zur qualitativen und quantitativen Ermittlung dieses Aldehyds dienen kann.

Die Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon beschrieb F. Tiemann<sup>6)</sup>. Ersteres wird selbst von einer stark verdünnten, mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung von Natriumsulfit noch quantitativ als labiles citraldihydrodisulfosaures Natrium aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Natronlauge wieder vollständig abgeschieden. Citronellal wird von der verdünnten Natriumsulfitlösung nicht

<sup>1)</sup> O. Herting, Chem.-Ztg. 23, 768; R. Henriques, l. c. 23, 869; A. Thiel, l. c. 23, 1015. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 766. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2841. — <sup>4)</sup> l. c. 9, 891. — <sup>5)</sup> l. c. 32, 1961. — <sup>6)</sup> l. c. 32, 812—823.

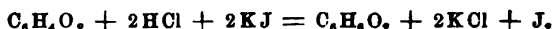
angegriffen, kann aber als normales Citronellalnatriumbisulfit ausgezogen werden, wenn man eine filtrirte Lösung von 350 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  und 62,5 g  $\text{NaHCO}_3$  in ein Liter Wasser verwendet. Das Methylheptenon bleibt unangegriffen und kann ausgeäthert werden.

Eine quantitative Bestimmung methylierter Pentosen beruht nach E. Votocek<sup>1)</sup> auf der Bildung von Methylfurol (Chalmot-Tollens). Methylfurol wird neben Furol colorimetrisch bestimmt.

Der Nachweis und die Bestimmung des Rohrzuckers in Gegenwart von Milchzucker wurde von E. Dowzard<sup>2)</sup> auf folgende Weise geführt:

Während Rohrzucker durch Citronensäure invertirt wird, bleibt Milchzucker intact. Bestimmt man daher das Drehvermögen vor und nach der Inversion, so giebt die Differenz die Menge des Rohrzuckers an.

Chinonderivate der Benzolreihe bestimmt A. Valeur<sup>3)</sup>, indem er das nach folgender Gleichung



ausgeschiedene Jod mit Hyposulfit titirt.

Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zu bestimmen, hat H. M. Gordin<sup>4)</sup> veröffentlicht. Sie beruht darauf, daß die ausfällbaren Perjodide auf jede Molekel Alkaloid ein Aequivalent Säure mit niederschlagen, so daß im Filtrat die übrige Säure alkalimetrisch gemessen werden kann. Morphin, Hydrastin, Strychnin, Atropin, Caffein und Cocain geben befriedigende Resultate, Berberin und Colchicin nicht.

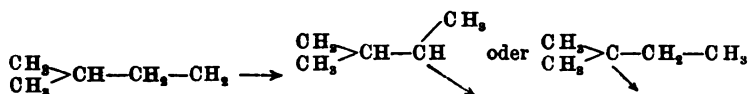
Ueber Alkaloidbestimmungen liegen noch vielfache Beobachtungen<sup>5)</sup> vor, die wir aber des Raumes wegen nicht besprechen können.

### Regelmäßigkeiten bei Reactionen.

Bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel'schen Reaction treten bekanntlich Isomerisationen der aliphatischen Halogenverbindungen ein: intermoleculare Umwandlungen oder Platzwechsel bei Verkettungen. M. Konowaloff

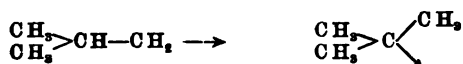
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmens 23, 229. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 75, 371—372. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 552—553. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2871; vergl. E. Falières, Compt. rend. 129, 110. — <sup>5)</sup> O. Linde, Arch. Pharm. 237, 172, 392; E. Schaer, Zeitschr. anal. Chem. 38, 469; M. Schultz, l. c. 38, 217, 278; C. Kippenberger, l. c. 38, 230, 280.

und J. Egoroff<sup>1)</sup> fanden für das Isoamylradical folgende zwei Uebergänge:



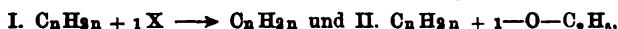
Die Isomerisation ist keine vollständige.

Das Isobutylradical lagert sich in tertiäres Butyl um:



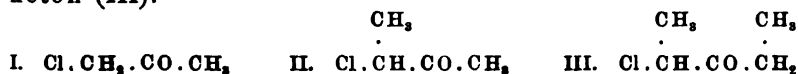
Auf diese Umlagerung ist eine im Benzol vorhandene Methylgruppe nicht von Einfluss, denn aus Toluol werden die Tertiärbutyllderivate, und zwar meta- und para-, erhalten. Bemerkenswerth ist einmal, dass die Orthostelle hier nicht an der Verkettung Theil nimmt, ferner, dass bei der Oxydation der Butyltoluole nur die Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird.

J. U. Nef<sup>2)</sup> studirte quantitativ an einer grossen Zahl von Fällen die Dissociation von Alkyläthern der Halogenwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, Natriumäthylat, Natriummalonester und anderen Körpern. Es ergab sich u. A. für die Bildung der beiden Körper:



dass beide neben einander entstehen; die Bildung der Aether (II) wird auf die Addition an das Alkyliden zurückgeführt. Die Natur der Radicale hat einen deutlichen Einfluss auf den relativen Grad der eintretenden Dissociationen. Bei sonst gleicher Constitution liefern die Chloride mehr Alkylidendissociation als die Bromide, die Jodide dagegen relativ mehr Olefine. Ob alkoholisches Kali oder Natriumäthylat zur Einwirkung gelangt, ist gleichgültig.

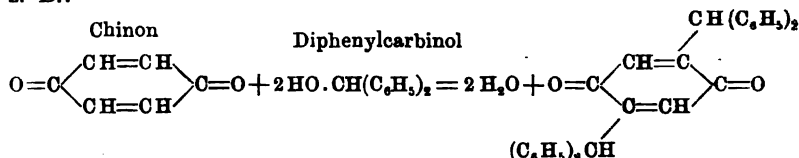
Während das Chlor im Chloraceton (I) sehr beweglich ist, zeigen sowohl Methylchloräthylketon (II) als Chlordiäthylketon (III):



eine bedeutend grössere Stabilität. Der Ersatz gelingt z. B. bei den beiden letzten Verbindungen nicht mittelst Phthalimidekalium<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1031—1040. — <sup>2)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 309, 126—189. — <sup>3)</sup> Th. Posner und J. Fahrenhorst, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2754.

Die eingehendere Untersuchung der Condensationsfähigkeit von Alkoholen mit Chinonen und chinoiden Verbindungen, z. B.:



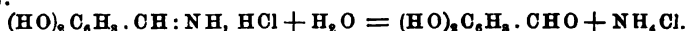
hat gelehrt, daß

1. der Alkohol ein rein aromatischer, secundärer sein muß: Methylphenylcarbinol, Benzylalkohol, Triphenylalkohol reagieren nicht.

2. Der Chinonkörper muß ein Parachinon oder eine von diesem ableitbare Verbindung sein: Phenanthrenchinon,  $\beta$ -Naphthochinon reagieren nicht mit Benzhydrolen.

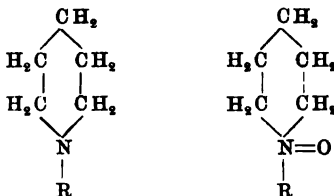
3. Während Benzochinon zwei Hydrolreste aufnimmt, tritt der Alkoholrest in andere p-Chinone, in p-Nitrosoderivate der Phenole oder der tertiären aromatischen Basen und in die Chinonimidfarbstoffe nur einmal ein<sup>1)</sup>.

Die Darstellung von Oxylaldehyden der Benzolreihe mittelst Blausäure und Salzsäure gelingt in vielen Fällen ohne Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid, so beim Resorcin, Orcin, Phloroglucin. In anderen Fällen nützt Chlorzink<sup>2)</sup>. Die Aldehydgruppe tritt stets zum Hydroxyl in die Parastellung. Die primär entstehenden Aldimide werden durch Erwärmen mit Wasser zerlegt:



In der Naphtalinreihe<sup>3)</sup> tritt die Reaction noch leichter ein, indem hier auch die Monooxykörper bei Anwesenheit von Chlorzink glatt reagieren.

Die directe Addition von Sauerstoff an den Ringstickstoff der Alkylpiperidine:

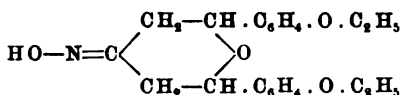


<sup>1)</sup> R. Möhlau und W. Klopfer, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2146. —

<sup>2)</sup> L. Gattermann und M. Köbner, l. c. 32, 278. — <sup>3)</sup> L. Gattermann und Th. von Horlacher, l. c. 32, 284.

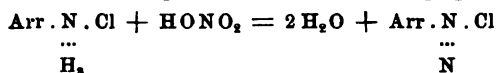
gelingt nach M. Auerbach und R. Wolffenstein<sup>1)</sup> nicht allein bei R=Methyl und Aethyl, sondern auch bei R=Propyl, Isoamyl und Benzyl, dagegen nicht, wenn R ein Säureradical, z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Isovaleryl oder Benzoyl ist.

Die bekannte Fähigkeit der Oxime zur directen Verbindung mit verschiedenen Agentien wird nach P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig<sup>2)</sup> außerordentlich vergrößert, wenn die Oximgruppe mit dem Hydropyrring verbunden ist. So existirt z. B. Ortho-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrron:



als „Krystallverbindung“ mit 1 Mol. Methyl-, Aethylalkohol, Essigsäure, Pyridin, Aceton, Chloroform. Essigsäure, Aceton und Chloroform werden durch Salzsäure verdrängt: es krystallisiert  $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$  aus.

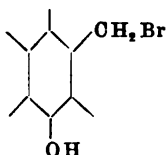
Aus den Bestimmungen der Diazotirungsgeschwindigkeit:



von A. Hantzsch und M. Schümann<sup>3)</sup>) interessirt uns hier, daß bei diesen mit außerordentlicher Geschwindigkeit verlaufenden Processen kein zeitlicher Unterschied zwischen Anilin, p-Toluidin, p-Bromanilin, p-Nitroanilin und m-Xylidin gefunden wurde. Überschlüssige Salzsäure beschleunigt den Proceß, was mit der elektrolytischen Dissociation im Einklange steht.

Besonders zahlreich sind die Beobachtungen über den verschiedenen Einfluß, den Ortho-, Meta- oder Parastellung auf die mannigfachsten Reactionen, seien es Synthesen oder Spaltungen, ausübt. Wir verzeichnen im Folgenden die charakteristischsten Fälle.

Einen eigenthümlichen Einfluss auf die Beständigkeit von  
Meta-Phenolhaloiden:



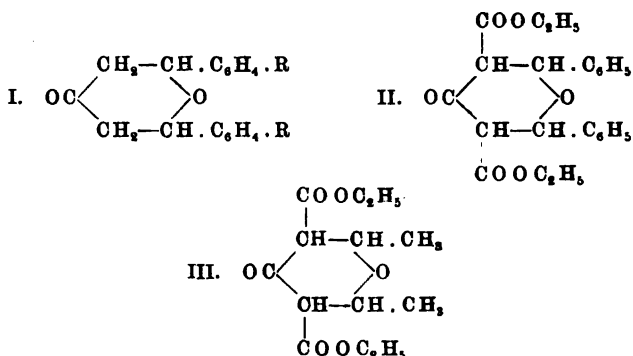
üben die Methylgruppen aus: die Anwesenheit einer Gruppe ist

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2507. — <sup>2)</sup> l. c. **32**, 1745. — <sup>3)</sup> l. c. **32**, 1691—1703.

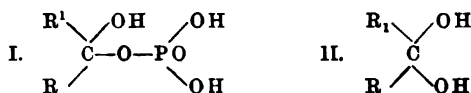


günstiger als die von zwei Methylgruppen. Der Einfluß anderer Substituenten soll weiter geprüft werden<sup>1)</sup>.

Die Oximirung der Tetrahydropyronkörper (I) wird nach P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig<sup>2)</sup> nicht beeinflusst, wenn R in Orthostellung Methoxyl oder Aethoxyl ist, wohl aber, wenn die Substitute II und III herangezogen werden; diese geben keine Oxime:



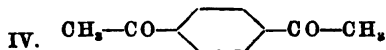
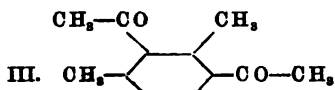
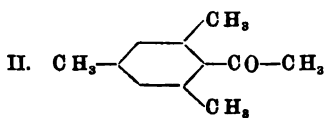
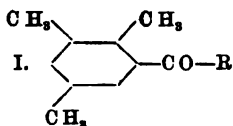
Ueber die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern hat A. Klages eine systematische Untersuchung begonnen und theilt gemeinschaftlich mit G. Lickroth<sup>3)</sup> die Beobachtungen über das Verhalten der Ketonester und der Carboxylgruppe mit. Die Ketonverbindungen der Phosphorsäure erscheinen als Ester der unbeständigen Orthoketone (I). Letzterer Ausdruck ist nicht glücklich gewählt. Er soll im Sinne von Orthophosphorsäure die Dihydroxykörper (II) bezeichnen:



Die Bildung dieser Phosphorsäureester<sup>4)</sup> scheint an räumliche Verhältnisse in der Molekel geknüpft zu sein, denn bei allen Ketonen, deren Ketogruppen sich zwischen zwei orthoständigen Alkylen befinden, tritt die Addition von Phosphorsäure nicht ein.

Wie bei der Esterbildung aromatischer Säuren findet auch hier eine Raumvergrößerung des mittelständigen Atomcomplexes durch Anlagerung von Phosphorsäure statt, die nicht zu Stande kommen kann, wenn o-o-Substituenten vorhanden sind:

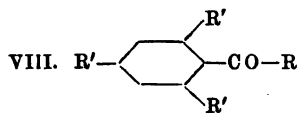
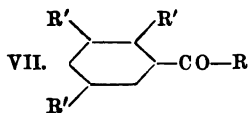
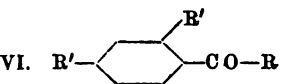
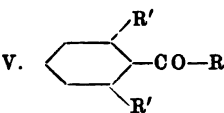
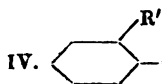
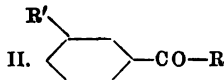
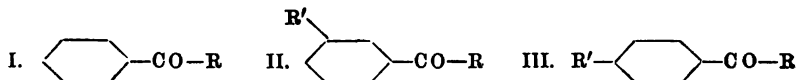
<sup>1)</sup> K. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3583. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 1747. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 1549—1565; vergl. M. Weiler, l. c. 32, 1908. — <sup>4)</sup> L. Claisen, l. c. 29, 1005; 31, 1010.



I. Acetyl- und Propionylpseudocumol geben leicht Doppelverbindungen, Acetomesitylen II dagegen nicht, ebensowenig Acetotriäthylbenzol, Acetodurol, Propionylparaäthylbenzol: also die Stellung, nicht Anzahl und Natur der Alkyle sind entscheidend.

Das Diaceto-m-xylol (III) verhält sich genau, wie vorauszusehen, nur die eine Acetylgruppe addirt, während bei Diacetylbenzol (IV) beide Ketogruppen Phosphorsäure addiren. Ueber das Verhalten der Arsensäure, die auch mit Ketonen Additionsproducte liefert, liegen noch keine näheren Angaben vor.

Die Phosphorsäureester verhalten sich beim Erhitzen ganz verschieden. Die einen bleiben unverändert, die anderen werden in die Stammkohlenwasserstoffe gespalten.



Die zeitliche Verfolgung des Reactionsverlaufes ergab Folgendes:

I.  $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ .

II., III. Acetotoluol, p-Propionyläthylbenzol wurden nicht gespalten.

IV., VI wurden in acht Stunden zu 20 bis 30 Proc., V vollkommen gespalten.

Die Anwesenheit einer weiteren Anzahl Alkyle (VII) ist ohne Einfluß, auch wenn statt Methyl Isopropyl gewählt wird.

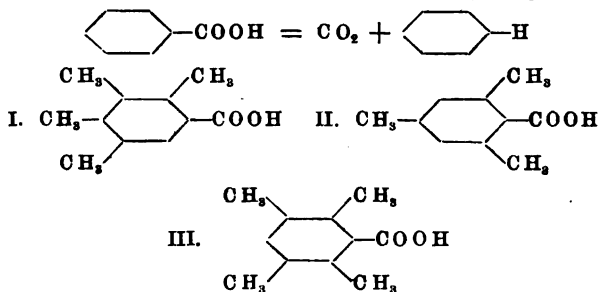
VIII. Trimethyldesoxybenzoin ( $R = CH_2.C_6H_5$ ) wird gespalten, Desoxybenzoin selbst nicht. Es handelt sich also auch hier um die Anordnung der Radicale und die Verf. führen diese

Erscheinungen, analog wie V. Meyer dies für die Oxime und Ester dargethan hat, auf die räumlichen Verhältnisse zurück. Das „kleine“ aliphatische Alkoholradical Methyl wirkt stereochemisch ebenso wie das „größere“ Aethyl.

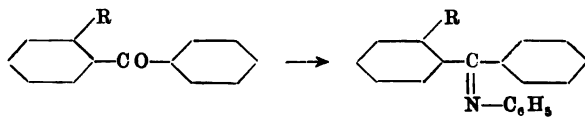
Ist  $R = \text{Phenyl}$  (Benzophenonderivate), so tritt die Spaltung schwieriger ein:

Benzoyl-m-xylol gab nach acht Stunden 20 Proc.; Benzoyl-mesitylen und Benzoyltriäthylbenzol 30 Proc. Kohlenwasserstoff.

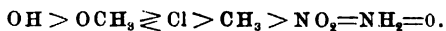
Die Abspaltung der Carboxylgruppe durch Jodwasserstoffsäure scheint ähnlichen Regeln zu unterliegen. Phenitolcarbonsäure I bleibt bei  $160^\circ$  intact, Mesitylencarbonsäure II wird bei  $140^\circ$ , Durolcarbonsäure III bei  $160^\circ$  vollständig gespalten:



C. Graebe<sup>1)</sup> constatirte, daß die Bildung von stickstoffhaltigen Derivaten des Benzophenons außerordentlich begünstigt wird von Substituenten in der Orthostellung. Als allgemeines Resultat ergab sich, daß der leichte Ersatz des Ketonsauerstoffs durch die Gruppe  $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in den Benzophenonderivaten nur dann erfolgt, wenn mindestens ein Wasserstoff in der Orthostellung (R) durch andere Elemente oder Radicale ersetzt ist:

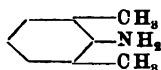


$R = \text{OH}$  in ortho ergaben die Phenylimine in quantitativer Ausbeute,  $R = \text{OH}$  in meta oder para keine Reaction. Ziemlich gute Ausbeute lieferte ortho- $R = \text{O} - \text{CH}_3$  und  $\text{Cl}$ ; m-Cl und p-Cl gaben keine Reaction. Verhältnißmäßig gering war die Umsetzung, wenn ortho- $R = \text{Methyl}$  war; keine Reaction trat ein bei o- $R = \text{NO}_2$  und  $\text{NH}_2$ . Wir haben also in der Orthoreihe folgende Scala der Begünstigung:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1678—1690.

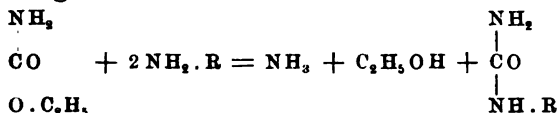
Der Einfluss der orthoständigen Methylgruppen auf den Ersatz der Aminowasserstoffatome des v-Metaxylidins:



machte sich bei mehreren von M. Busch<sup>1)</sup> durchgeführten Reactionen (Benzaldehyd, o-Nitrobenz-, Salicylaldehyd, o-Nitrobenzylchlorid, Schwefelkohlenstoff) zwar qualitativ und quantitativ nicht, wohl aber im zeitlichen Verlauf der Reaction geltend. So liefert z. B. Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol nach 12 stündigem Kochen den Thioharnstoff quantitativ, das Xylidin aber nach 12 Stunden nur 30, nach 24 Stunden 70 Proc.

S. Pinnow<sup>2)</sup> machte bei seinen Versuchen, reine tertiäre Aniline und tetraalkylierte aromatische Diamine darzustellen, einige Beobachtungen, die ihn an die Arbeiten von C. A. Bischoff und zumal von N. Menschutkin erinnerten, nach welchen manche Gruppen je nach ihrer Stellung, wohl auf Grund stereochemischer Verhältnisse, eine vollständige Alkylierung der Basen hindern. So bot die Anlagerung des Halogenalkyls an die tertiären Aniline, in denen eine o-Stelle zur Aminogruppe besetzt ist, Schwierigkeiten oder war unter den gewählten Versuchsbedingungen, Erhitzen der halogenwasserstoffsäuren Salze mit Methylalkohol im Druckrohre nicht durchführbar.

Die Orthostellung der Nitrogruppe (und des Chlors) in den aromatischen Basen beeinflusst die Stärke der Base und ebenso die Umsetzung mit Urethan:



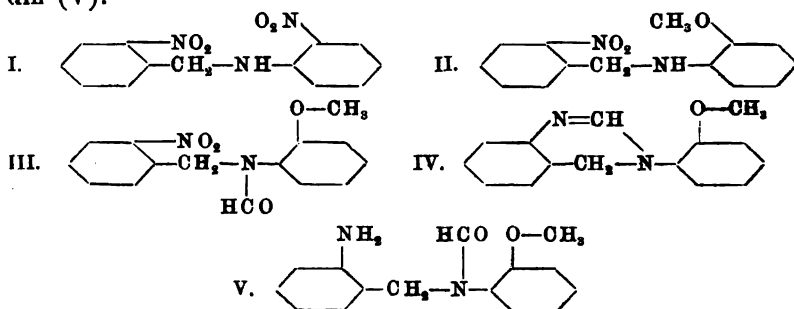
Mit o-Nitroanilin und dem Nitrotoluidin 1,2,5 konnte dieser Proceß nicht verwirklicht werden<sup>3)</sup>.

o-Chloranilin ergab 30 Proc., p-Chloranilin 50 Proc., m-Chloranilin die theoretische Ausbeute.

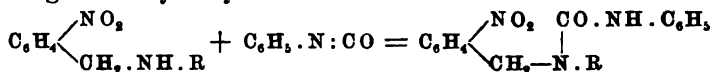
Beiträge zur Kenntniss der sterischen Hinderung chemischer Reactionen lieferten C. Paal und C. Benker bei den p-Nitrobenzylbasen<sup>4)</sup>. Es handelt sich um Einfluss von Orthosubstituenten. o-Nitrobenzyl-o-nitroanilin (I) lässt sich im Gegensatz zum m- oder p-Nitroanilinderivate nicht acylieren. Das o-Anisinderivat (II) lässt sich zwar formyliren (III), diese Formylverbindung liefert aber im Gegensatz zu allen anderen bisher unter-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1008. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 1401. — <sup>3)</sup> C. Manuelli und E. Ricca-Rosellini, Gazz. chim. ital. 29, II, 124. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1251.

suchten o-Nitrobenzylformylbasen bei der Reduction nicht direct die Dihydrochinazolinbase (IV), sondern o-Amidobenzyl-o-formanisidin (V):

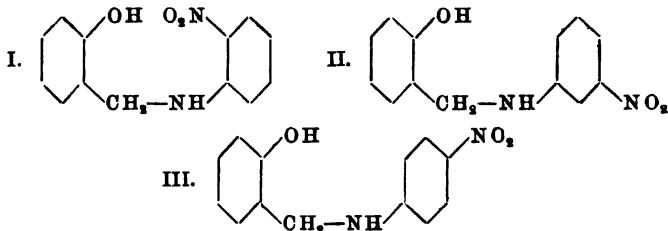


Gegen Phenylisocyanat:



reagirte p-Nitrobenzyl-o-anisidin und p-Nitrobenzyl-m-nitroanilin im Sinne dieser Gleichung, p-Nitrobenzyl-ortho- und p-Nitrobenzyl-para-nitroanilin nicht. Letztere Ausnahme kann natürlich vorläufig nicht auf den „sterischen Einfluss“ zurückgeführt werden.

Von den drei isomeren o-Oxybenzylnitroanilinen:



wird die erste durch Essigsäureanhydrid nur im Hydroxyl acetyliert, die beiden anderen dagegen auch im Stickstoff. In der Verbindung II tritt die Acetylierung am Stickstoff sogar vor der des Hydroxyls ein. Der reactionshemmende Einfluss der orthoständigen Nitrogruppe tritt also in deutlicher Weise hervor.

Bei der Wichtigkeit, die Schmelz- und Siedepunkte für die

### Charakterisirung der einzelnen Körper

besitzen, ist es angezeigt, hier einige Daten anzuführen, die unter Benutzung der jetzt ja leicht zugänglichen flüssigen Luft erbracht wurden.

Neuere Bestimmungen von A. Ladenburg und C. Krügel<sup>1)</sup> ergaben folgende Daten:

	Siedepunkt	bei mm	Schmelzpunkt
Methan . . . . .	— 152,5°	749	—
Aethan . . . . .	— 85,4°	749	— 171,4°
Aethylen . . . . .	— 102,65°	756,9	— 169
Propylen . . . . .	— 50,2°	749	—
Trimethylen . . . . .	ca. — 35°	749	— 126
Acetylen . . . . .	— 83,80° <sup>*)</sup>		
Toluol . . . . .	+ 110°		— 94,2
Aethylbenzol . . . . .	+ 135—136°		— 94,2
Mesitylen . . . . .	+ 164°		ca. — 59,6
Ameisensaures Methyl . . . . .	+ 32—33°		— 83,8
Aethylamin . . . . .	+ 19—20°		— 85,1

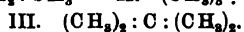
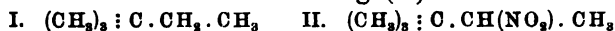
\*) Sublimationspunkt.

	Schmelzp.		Schmelzp.
Cymol . . . . .	— 75,1°	Aether . . . . .	— 112,6°
Chlormethyl . . . . .	— 103,6	Aldehyd . . . . .	— 120,7
Bromäthyl . . . . .	— 116,0	Aceton . . . . .	— 94,9
Methylalkohol . . . . .	— 94,0	Glycol . . . . .	— 17,4
Aethylalkohol . . . . .	— 112,3		

Verhältnißmäßig gering ist die Zahl einzelner Verbindungen, die im letzten Jahre als solche ein specielles Interesse verdienen.

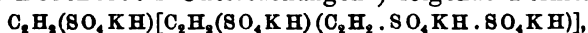
### I. Kohlenwasserstoffe.

Trimethyläthylmethan ist als bei 48,5° siedendes Liquidum neuerdings von W. Markownikoff<sup>2)</sup> in der kaukasischen Naphta nachgewiesen worden und ist vermuthlich auch in der amerikanischen Naphta vorhanden. Der Kohlenwasserstoff (I) liefert eine bei 40° schmelzende und unzersetzt bei 167,5 bis 167,8° an der Luft siedende Nitroverbindung (II):



Auch Tetramethylmethan (III), Siedep. 9°, ist in den gasförmigen Naphtakohlenwasserstoffen vorhanden.

Das aus Acetylen erhaltliche acetylsulfonsaure Kalium hat nach Berthelot's Untersuchungen<sup>3)</sup> folgende Formel:



d. h. es ist das Salz einer Triacetylentetrasulfonsäure.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 49, 1818. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 1447. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 333.

Berthelot hat auch angegeben, unter welchen Bedingungen aus Acetylen und Schwefelsäure Crotonaldehyd (I) und Glycolsäure (II) entstehen:



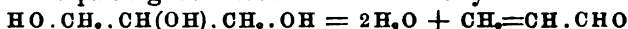
Andere Kohlenwasserstoffe, die zu der Terpengruppe gehören, werden wir im Zusammenhang mit ihren sauerstoffhaltigen Derivaten in der folgenden Gruppe noch besprechen.

## II. Sauerstoffverbindungen.

Die Einwirkung von Alkoholen auf amalgamirtes Aluminium führt nach W. Tischtschenko<sup>1)</sup>, mit Ausnahme von Methylalkohol, zu gut fälschbaren Verbindungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit der Vergrößerung des Molekulargewichts der Alkohole. Die Aluminiumalkoholate sind im Vacuum unzerlegt flüchtig und haben die einfache Molekulargröße  $\text{Al(OR)}_3$ :

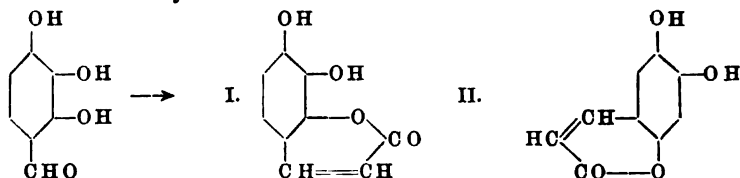
R	Schmelzpt.	Siedep.	Druck mm
$-\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .	134 —135°	205°	14
$-\text{C}_3\text{H}_7$ . . . . .	106 —107	248	14
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	118 —118,5	140,5	8
$-\text{C}_4\text{H}_9$ . . . . .	101,5—102	290,5	14
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	212 —214	239	4
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . . . . .	206 —207	—	—
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	225 —230	282	4
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5$ . . . . .	199 —200	—	—

Die Abspaltung von Wasser aus dem Glycerin:



bewirkten A. Wohl und L. Neberg<sup>2)</sup> mittelst Borsäure. Es wurden so 50,5 Proc. der theoretischen Menge an Acrolein erhalten.

Daphnetin (I) wurde aus Pyrogallolaldehyd mittelst der Perkin'schen Synthese:

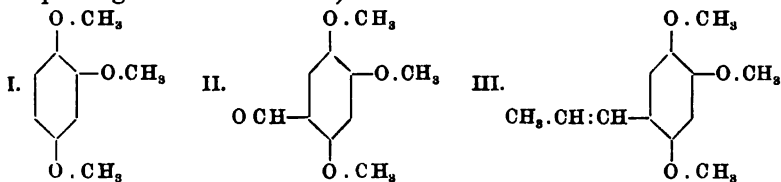


Aesculetin (II) ebenso aus Oxyhydrochinonaldehyd erhalten<sup>3)</sup>.

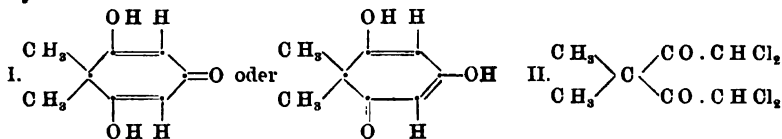
<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 694. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1352. — <sup>3)</sup> L. Gattermann und M. Köbner, l. c. 32, 287.

Die Synthese des Asarons<sup>1)</sup> ging durch folgende Phasen:

I. Oxyhydrochinontrimethyläther; II. Asarylaldehyd; III. Asaron (aus II mittelst Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat unter Abspaltung von Kohlensäure):



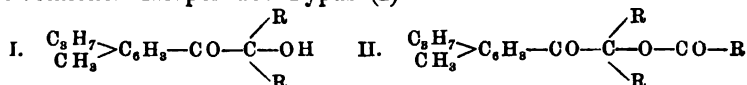
Die aus Filixsäure durch Natronlauge und Zinkstaub darstellbare Filicinsäure erwies sich nach den eingehenden Untersuchungen von R. Böhm<sup>2)</sup> als ein gemischtes Dimethyldioxy-cyklohexadienon:



das mithin in naher Beziehung zum Phloroglucin steht. Das Tetrachlorderivat wurde in Tetrachlordimethylacetylaceton (II) gespalten.

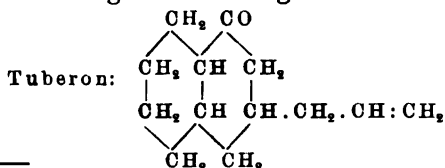
Von den Riechstoffen seien hier zwei neue, zum Veilchen-geruch in Beziehung stehende Typen erwähnt:

Ester (II) mit veilchen- bzw. irisähnlichem Geruche hat A. Verley<sup>3)</sup> aus Cymol erhalten. Schon die als Zwischenproduct gewonnenen Körper des Typus (I)



besitzen einen sehr angenehmen, veilchenähnlichen Geruch. Die Seitenkette wird z. B. geliefert vom Monochloracetylchlorid unter Mitwirkung des Aluminiumchlorids.

Das riechende Princip der Tuberosenblüthen wurde von Demselben<sup>4)</sup> isolirt. Es hat die gleiche Zusammensetzung wie Iron und wird als Ringketon der folgenden Formel aufgefaßt:



<sup>1)</sup> L. Gattermann und F. Eggers, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 289.

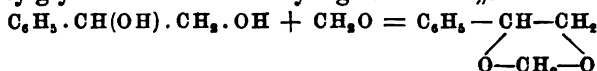
— <sup>2)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 307, 249. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 101 120. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 306.



Ueber das riechende Constituens des Jasminblüthenöls wurde eifrig gearbeitet. Nach A. Hesse<sup>1)</sup> entwickelt sich folgendes Bild der Zusammensetzung:

Indol, $C_8H_7N$ . . . . .	2,5 Proc.
Jasmin, $C_{15}H_{15}O$ . . . . .	3,0 "
Anthranilsäuremethylester, $C_8H_9NO_2$ . . . . .	0,5 "
Benzylacetat, $C_9H_{10}O_2$ . . . . .	85,0 "
Linalylacetat, $C_{15}H_{26}O_2$ . . . . .	7,5 "
Benzylalkohol, $C_7H_8O$ . . . . .	6,0 "
Linalool, $C_{10}H_{18}O$ . . . . .	15,5 "

Keiner dieser Körper stellt das von A. Verley synthetisch aus Phenylglycol und Formaldehyd gewonnene „Jasmal“ dar:



Ueber die Terpene mit offenen Ketten hat noch kurz vor seinem Hinscheiden F. Tiemann neuere Beobachtungen<sup>2)</sup> veröffentlicht. Er studirte u. A. die Einwirkung von alkalischen und sauren Reagentien auf Citral.

Natronlauge verharzt theilweise, theilweise spaltet sie zu Acetaldehyd und Methylheptenon.

Schweflige Säure verharzt und giebt Cymol.

Schwefelsäure liefert gleichfalls cymolhaltige verharzte Producte.

Chromsäuremischung führt auch nicht zu einer Isomerisation.

Semicarbazid<sup>3)</sup> liefert mit verschieden gereinigtem Citral stets zwei isomere Semicarbazone. Falls die eine Form der letzteren einem besonderen Citral entspräche, so könnte dieses sowohl im natürlichen als auch im künstlich dargestellten Citral immer nur in geringen Mengen (5 bis 10 Proc.) auftreten. Die Citralantheile zeigten folgende Daten:

	a	b
Siedep. bei 20 mm . . . . .	118 bis 119°	117 bis 118°
Vol.-Gew. bei 20° . . . . .	0,8898	0,8888
$n_D$ . . . . .	1,4891	1,4895

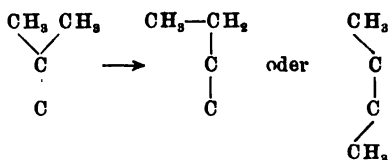
a) gab nahezu quantitativ Semicarbazon, Schmelzp. 164°; b) bis zu 70 Proc. Semicarbazon, Schmelzp. 171°. Das aus a) entstehende Pseudojonon [Siedep. 145 bis 148° bei 12 mm, Vol.-Gew. bei 20°: 0,898;  $n_D = 1,5335$ ] giebt ein Semicarbazon, Schmelzp. 141 bis 142°, und liefert bei der Inversion mit Schwefelsäure das aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ionon bestehende Ionon mit dem Semicarbazon vom Schmelzp. 148°. Das letztere stammt daher nicht von verschiedenen Configurationen des Citrals ab.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 565, 765, 2611; vergl. A. Verley, Compt. rend. 108, 314; Bull. soc. chim. 21, 226. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 115. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 115—121.

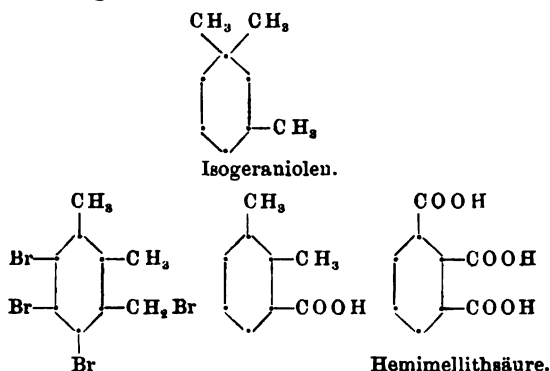
Tiemann führte ferner den Nachweis, daß im Lemongrasöl<sup>1)</sup> nur ein Aldehyd, Citral,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CHO}$ , vorkommt; derselbe tritt möglicher Weise in zwei Configurationen auf. Dieser Aldehyd<sup>2)</sup> kommt ferner vor im Citronenöl, im Limetteöl, im Mandarinenöl, Backhausiaöl, Oel von Eucalyptus Steigeriana, Oel der Citronellfrüchte (*Tetranthera citrata*), im japanischen Pfefferöl (*Xanthoxylon piperitum*).

Das Citral wurde im Lemongrasöl als Pseudojonon nachgewiesen, das Citronellal und Methylheptanon mittelst der Natriumsulfitreaction. Von anderen Bestandtheilen des Lemongrasöls sind nach J. Bertram noch zu nennen: 5 bis 6 Proc. Kohlenwasserstoffe (Limonen bezw. Dipenten, Sesquiterpen), ferner Terpenalkohol, sowie Ester desselben.

A. Baeyer ging bei seinen Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (XXIV)<sup>3)</sup> zur erschöpfenden Bromirung des Isogeraniols und Ionens über. Die beiden Körper enthalten bekanntlich zwei Methyle an einem Kohlenstoff („gem“). Bei der Ueberführung in Benzol- resp. Naphtalinderivate muß an diesem Kohlenstoff eine Veränderung eintreten: entweder unter Bildung eines Aethylderivates oder unter Wanderung der einen Methylgruppe zum Ortho-nachbarn:



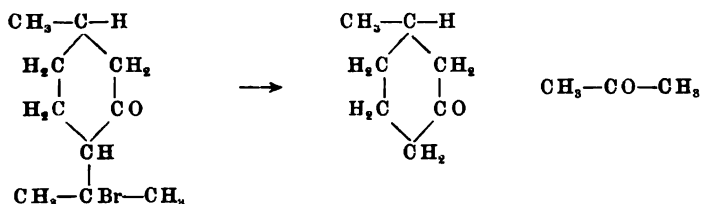
Es hat sich ergeben, daß das letztere der Fall ist:



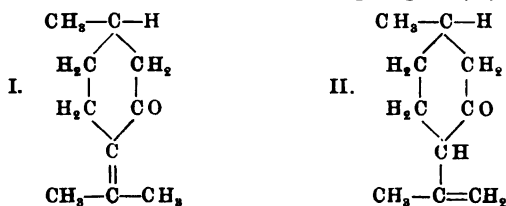
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 827. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 830. — <sup>3)</sup> l. c. 32, 2429—2447, mit V. Villiger.



lare Reduktionsprodukte. Das Pulegonhydrobromid wird durch Bleihydroxyd in Methylcyklohexanon übergeführt:

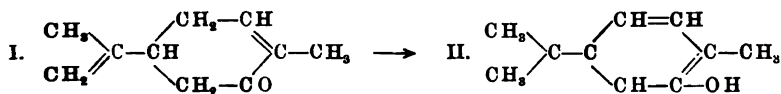


Die Formeln für Pulegon (I) und für Isopulegon (II):

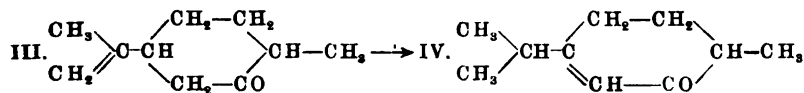


lassen alle Reactionen am besten verstehen und erklären, insbesondere beim Isopulegon durch das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome das beobachtete Auftreten von Stereoisomeren.

A. Klages studierte Umlagerungen in der Reihe des Carvons<sup>1)</sup>. Versuche, Zwischenprodukte beim Uebergange von Carvon (I) zu Carvacrol (II) zu isoliren:



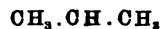
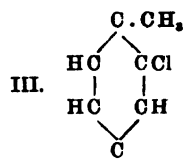
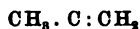
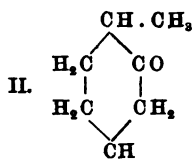
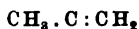
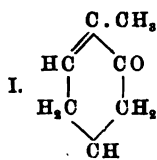
waren erfolglos, ebenso beim Uebergange von Dihydrocaron (III) in Carvenon (IV):



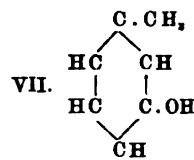
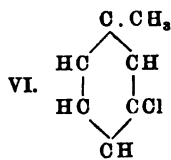
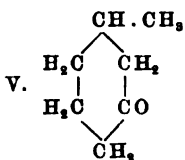
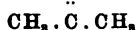
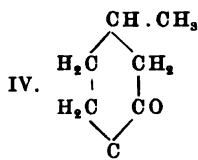
Bei der Besprechung des Mechanismus der Reaction werden intermediäre Trimethylenbindungen angenommen.

Während für das Carvon (I) und Dihydrocarvon (II) durch Ueberführung in das 2-Chloreymol (III):

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1517.

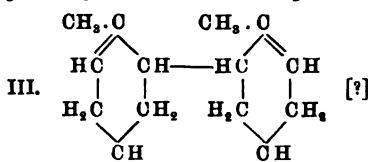
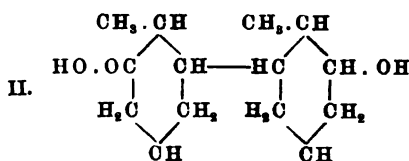
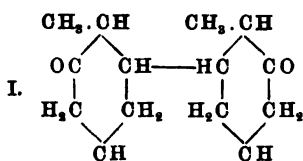


der directe Beweis für die Stellung der Ketogruppe zur Methylgruppe erbracht werden konnte, gelang dies beim Pulegon (IV) nicht<sup>1)</sup>:



Als Abbauprodukte treten hier 3-Chlortoluol (VI) und m-Kresol (VII) auf, denen die Spaltung zu Methylcyclohexanon (V) vorgeht.

Dicarvelon (I) wurde zum Alkohol Dicarvelol (II) reducirt und durch Wasserabspaltung aus letzterem das Biscarvon III<sup>2)</sup> dargestellt. Dieses steht in naher Beziehung zu den Diterpenen  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ :



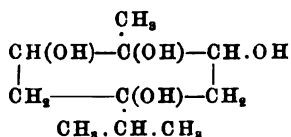
Das Biscarvon ist ein sehr empfindlicher Körper, aber nicht so reactionsfähig wie die Mono- und Sesquiterpene.

<sup>1)</sup> A. Klages, A. Kraith, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2550, 2564. —  
<sup>2)</sup> C. Harries, l. c. 32, 1316.

G. Wagner u. K. Slawinski arbeiteten über die Constitution des Pinons<sup>1)</sup>. Französisches Terpentinöl (l-Pinen), Siedep. 155 bis 156°;  $[\alpha]_D = -37^{\circ}30'$ , wurde mit unterchloriger Säure, dann in der Kälte mit Kalihydrat behandelt. Es resultirten folgende Körper:

I. cis-Pinoloxyd,  $C_{10}H_{16}O_2$ , inactive, angenehm riechende Flüssigkeit, Siedep. 206 bis 208°; 92 bis 93° bei 16 mm. Wasser hydratisirt nicht, wohl aber verdünnte Mineralsäuren, zum Glycol:  $C_{10}H_{18}O_3$ . Das Oxyd wurde identificirt mit dem von Wallach<sup>2)</sup> aus i-Sobrerolbibromid, von Ginzberg<sup>3)</sup> aus Pinolchlorhydrin dargestellten. Das aus den drei Oxyden erhaltliche Glycol ist identisch mit dem von Wallach<sup>4)</sup> aus Pinolbromid erhaltenen, nicht aber mit dem aus Pinol durch Permanganat erhaltlichen. Hier besteht cis-trans-Isomerie.

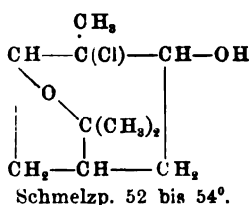
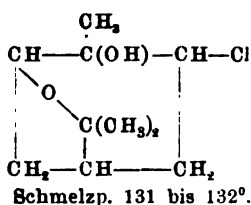
II. cis-Sobrererytrit,  $C_{10}H_{20}O_4$ , optisch inactiv, süßschmeckend, Schmelzp. 193 bis 194°:



Er steht im Verhältniß der cis-trans-Isomerie zu dem inactiven aus inactivem Sobrerol<sup>5)</sup> durch Oxydation erhaltlichen.

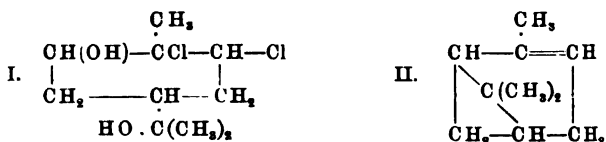
III. cis-Pinolglycol-2-chlorhydrin,  $C_{10}H_{17}ClO_2$ , grofse, rhombische Krystalle aus Essigester, Schmelzp. 131 bis 132°, Siedepunkt 138 bis 140° bei 30 mm.  $[\alpha]_D = -87^{\circ}39'$ .

Für die Pinolglycolchlorhydrine werden folgende Formeln begründet:



IV. cis-Menthan-1, 2-dichlor-6, 8-diol,  $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$  (I), bald inactiv, bald schwach rechtsdrehend. Schmelzp. 136 bis 137°.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2064—2083. — <sup>2)</sup> Liebigs Ann. d. Chem. 291, 353. — <sup>3)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 681. — <sup>4)</sup> Liebigs Ann. d. Chem. 259, 311; 268, 222. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1196.



Einwirkung von Kalilauge liefert Pinoloxyd und ein Chlorhydrin. Zinkstaub erzeugt i-Sobrerol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Schmelzp. 129 bis 129,5°. Die Discussion der Isomeriefälle bei den Dichlorhydrinen und der Bildung derselben führt für das Pinon zu obiger Constitution (II).

V. Nopinolglycol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , Schmelzp. 126 bis 127°. Die Oxydation liefert Ameisensäure und einen sauren Syrup.

G. Wagner u. W. Brickner äufserten sich über die Beziehung der Pinenhaloidhydrate zu den Haloidanhydriden des Borneols<sup>1)</sup>. Das Resultat der Arbeit wird folgendermaßen zusammengefaßt:

1. Es existiren nur je zwei camphenliefernde Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ), nämlich die Haloidanhydride des Isoborneols und die Haloidanhydride des Borneols.

2. Die Haloidanhydride des Isoborneols lassen sich sowohl aus Isoborneol mittelst Phosphorhalogenen und Haloidwasserstoffsäure, wie auch durch Anlagerung letzterer an Camphen darstellen.

3. Die als Pinenhaloidhydrate bezeichneten Verbindungen sind Abkömmlinge des Borneols.

4. Aus Borneol und Phosphorpentachlorid entsteht viel Isobornylchlorid neben einer sehr geringen Menge Bornylchlorid.

5. Borneol und rauchende Salzsäure liefern bei 100° ein dem sub 4. genannten Gemenge entsprechendes festes Chlorid.

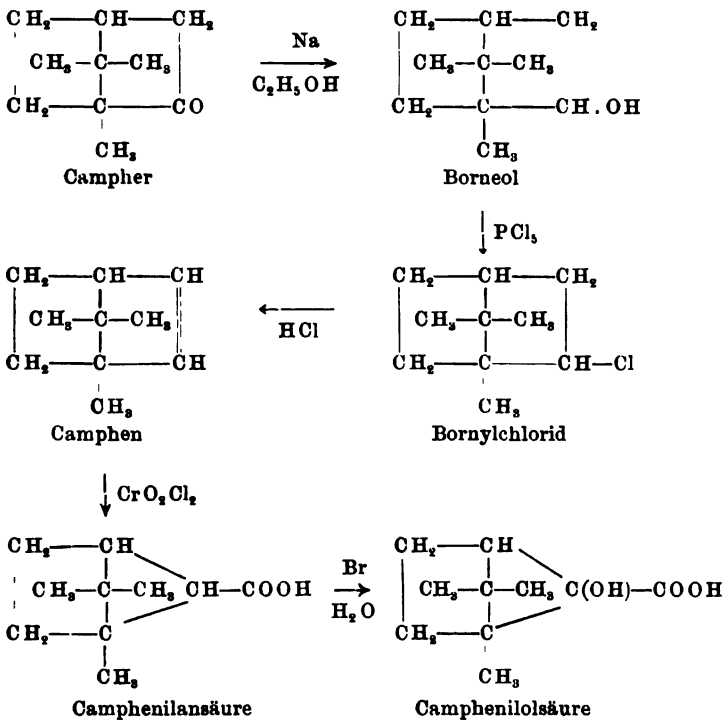
6. Jodwasserstoff und Borneol liefern neben anderen Körpern vorwiegend Bornyljodid.

7. Dieses geht mittelst Silberacetat in den Essigester des Terpeneols über.

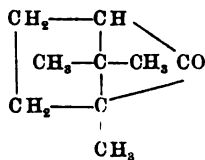
8. Für den Campher bietet die Bredt'sche Formel zur Zeit den richtigsten Ausdruck.

Durch die Untersuchungen von J. Bredt u. W. Jagelki<sup>2)</sup> über die Oxydation des Camphens durch Chromylchlorid ist ein Weg eröffnet worden, auf dem man vom Campher aus zu dem niederen Ringhomologen, dem „Camphenilon“, gelangen kann, was aus folgenden Bildern ersichtlich wird:

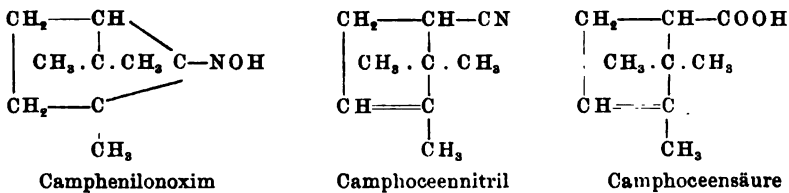
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2302—2325. — <sup>2)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 310, 112; vergl. W. Jagelki, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1498; E. E. Blaise u. G. Blanc, Compt. rend. 129, 886.



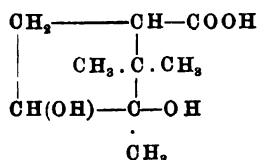
Letztere Säure lieferte bei der Oxydation das Camphenilon:



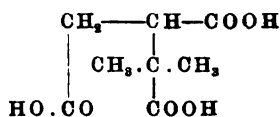
dessen Abbau über folgende Zwischenprodukte ging:







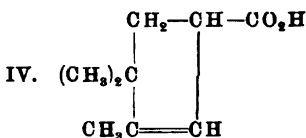
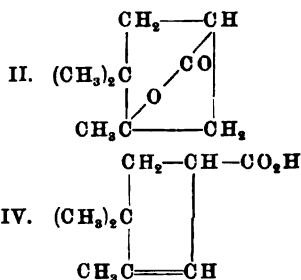
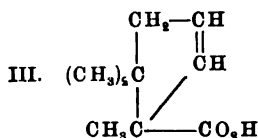
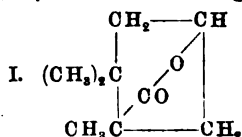
Dihydroxycamphoceensäure



Dimethyltricarballysäure

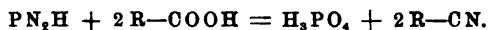
Ein Pseudocampholacton (II) und eine Pseudolauronol-säure (IV) haben F. H. Lees und W. H. Perkin<sup>1)</sup> studirt.

Die Beziehungen zum Campholacton (I) und zur Lauronol-säure (III) werden aus folgenden Formeln ersichtlich:



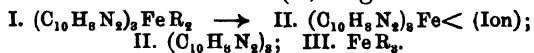
### III. Stickstoffverbindungen.

Cyanwasserstoff resp. Alkylcyanide entstehen<sup>2)</sup> aus den entsprechenden Säuren beim Erhitzen mit Phospham auf 150 bis 200°:



Das Lithiummonomethylammonium,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Li}]_n$ , hat H. Moissan<sup>3)</sup> aus Methylamin und Lithiummetallfäden als festen dunkelblauen Körper erhalten, der bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Im Vacuum oder bei höherer Temperatur zerfällt er in Metall und Methylamin; Wasser spaltet sofort zu Wasserstoff, Lithiumhydroxyd und Methylamin.

Metalliake, die als substituierte Hexamminverbindungen (Luteosalze) aufzufassen sind, hat F. Blau<sup>4)</sup> aus  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipyridyl dargestellt. Sämtliche Säurereste (R) zeigen Ionencharakter (I, II):



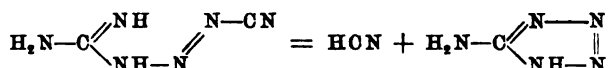
Die Körper haben den Charakter von Farbstoffen. Die durch sehr kräftige Oxydationsmittel, wie Permanganat, Chlorwasser, Salpeter-

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 23. — <sup>2)</sup> H. R. Vidal, D. R.-P. 101391. —

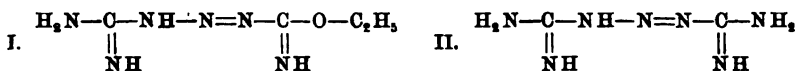
<sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 26; Bull. soc. chim. [3] 21, 917. — <sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 19, 647—689.

säure, erhaltlichen Ferrisalze (III) lösen sich in Wasser mit blauer Farbe. Durch Licht und schwache Reduktionsmittel werden sie in die Ferroverbindungen zurückverwandelt. Der Verfasser ist der Ansicht, daß es nur schwer angehe, die Verbindungen nach der structur-chemischen Theorie zu erklären, weit einfacher gelänge dies nach der A. Werner'schen Theorie. Andere Basen, wie Anilin, Toluidine, Naphtylamine, Phenylendiamine, Benzidin, ferner die Isomeren des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipyridyls geben keine stabilen Verbindungen mit Ferrosalzen, wohl aber werden solche noch aus Reduktionsproducten des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipyridyls erhalten. Dipyridyl und Phenantrolin reagiren auch mit Zink-, Cadmium-, Kobalto-, Nickel-, Kupfer- und Chromsalzen, aber nicht mit Mangan-, Blei- und Aluminiumsalzen.

Diazoamidoverbindungen der Fettreihe haben J. Thiele u. W. Osborne<sup>1)</sup> dargestellt, indem sie z. B. Cyankalium mit Diazoguanidinnitrat umsetzten. Das so entstehende Cyanid wurde durch kochendes Wasser in Aminotetrazol übergeführt:



Das Nitril wurde ferner durch Salzsäure und Alkohol in den Imidoäther (I) verwandelt, welcher mit Ammoniak das gelb gefärbte, gut krystallisierende Diazoamidoderivat (II) lieferte:



Diese fetten Diazoamidoverbindungen unterscheiden sich von den rein aromatischen und den fett-aromatischen insbesondere durch ihre relativ grofse Beständigkeit gegen starke Säuren, die in der Kälte nicht spalten, ferner dadurch, daß Aetzalkalien die Körper lösen.

Die Constitution des von Drechsel entdeckten Lysins, eines der Spaltungsproducte des Caseïns, hat A. Ellinger<sup>2)</sup> aufgeklärt. Durch Fäulniß wurde aus diesem Körper Pentamethylendiamin gebildet, er ist daher als eine Diamidocaprönsäure zu betrachten

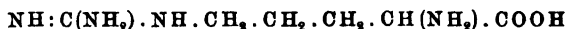


Danach steht das Pentamethylendiamin zum Lysin im selben Verhältniß, wie das Tetramethylendiamin (Putrescin) zum Ornithin.

Das Arginin,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ , ein Spaltungsproduct der Eiweiß-

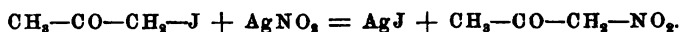
<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 305, 64. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3542.

stoffe, zerfällt bekanntlich beim Erhitzen mit Barytwasser in Harnstoff und Ornithin (Diamidovaleriansäure). E. Schulze und E. Winterstein<sup>1)</sup> haben nunmehr durch die Synthese aus Cyanamid und Ornithin die Zulässigkeit der früher von ihnen aufgestellten Strukturformel des Arginins:

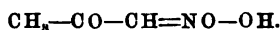


bestätigt.

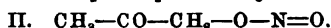
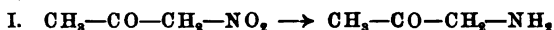
A. Lucas<sup>2)</sup> hat das Nitroacetone in fester Form erhalten, und zwar aus Jodacetone und Silbernitrit:



Der Körper krystallisiert in großen Tafeln (Äther) oder in Nadeln (Benzol) und schmilzt scharf ohne Zersetzung. Er verhält sich in wässriger Lösung als echte (titrerbare) Säure:

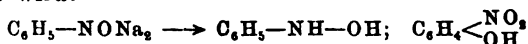


Die Reduktion zu Amidoacetone (I) beweist, daß nicht etwa ein Nitrit (II) vorliegt:



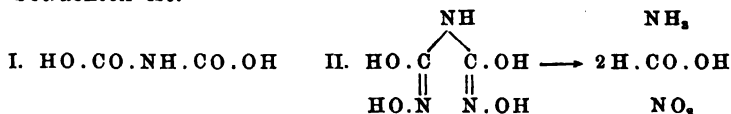
Das Nitroacetone ist nicht identisch mit dem Präparat gleichen Namens, das L. Henry und de Battie<sup>3)</sup> durch Oxydation von Nitroisopropylalkohol erhalten haben.

Nach J. Schmidt<sup>4)</sup> wirkt Natriummetall auf ätherische Lösungen des Nitrobenzols und des p-Nitrotoluols. Im ersten Falle entsteht eine Dinatriumverbindung, die durch Salzsäure in Phenylhydroxylamin, durch Luftoxydation in o-Nitrophenol übergeführt wird:



Die energischere Reaction beim Nitrotoluol liefert kein Hydroxylaminderivat, sondern je nach dem Mengenverhältniß Azoxytoluol, Azotoluol und wahrscheinlich Azoxydihydrostilben.

Aus Quecksilbermethyl und Stickstoffsuperoxyd erhielten E. Bamberger u. J. Müller<sup>5)</sup> die Imidodihydroxamsäure (II), die als das Dioxim einer Imidodicarbonsäure (I) zu betrachten ist:

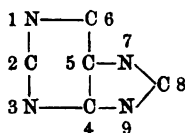


<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2879; 32, 3191. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 604, 3179. —

<sup>3)</sup> l. c. 32, 865. — <sup>4)</sup> l. c. 32, 2911, 2919. — <sup>5)</sup> l. c. 32, 3546.

Als Spaltungsproducte wurden die hier formulirten Körper Ammoniak, Ameisensäure, Stickstoffperoxyd erhalten. Die Imidohydr-oxamsäure bildet seidenglänzende Nadeln, die unter Umständen schon bei leisen Berührungen unter Dampf- und Bildung sich zersetzen. Aetzlaugen lösen den Körper mit orangegelber Farbe.

Auch diesmal haben wir über die Fortsetzung von E. Fischer's Studien in der Puringruppe<sup>1)</sup> zu berichten. Der Genannte, der sich seit 18 Jahren auf diesem Gebiete beschäftigte, betrachtet nunmehr den synthetischen Ausbau der Gruppe in den Hauptpunkten als beendet und hat einen historischen Rückblick<sup>2)</sup> auf die wichtigsten chemischen Thatsachen in diesem nicht nur für die organische Chemie, sondern auch für die Biologie und Heilkunde interessanten Gebiete gebracht. Da wir hier alljährlich den Fortschritt verfolgten, sei nun noch einmal zusammengefaßt, welche Atome resp. Gruppen an dem Purinkerne



variirt wurden. Es waren die Methylgruppen, Sauerstoffatome, Methoxygruppen, Aminogruppen, Schwefelatome und Thiohydratgruppen, endlich noch die Halogene. Der Einfluß der Structur tritt in verschiedenen Richtungen hervor. So wird z. B. im Allgemeinen durch den Eintritt von Sauerstoff und Amid die Wasserlöslichkeit der Verbindungen verringert, ebenso die Schmelzbarkeit. Aehnlich dem Sauerstoff wirkt Schwefel. Recht groß ist ferner der Einfluß der Methyle, welche in der Regel die Löslichkeit in Wasser beträchtlich erhöhen und den Schmelzpunkt erniedrigen. Methyl erhöht weiterhin auch die Flüchtigkeit. Von den chemischen Metamorphosen ist hervorzuheben, daß die Oxydirbarkeit durch Salpetersäure oder Chlor und Wasser mit dem Gehalt an Sauerstoff oder Aminogruppen wächst. Auch der Eintritt von Methyl kann die Oxydirbarkeit herunterdrücken. Die Aufspaltung des Purinkernes durch Alkalien wird in hohem Grade durch Methyl beeinflusst: sie findet am leichtesten statt, wenn alle „sauren Wasserstoffatome“ durch Alkyl ersetzt sind.

#### IV. Anderweitige Verbindungen.

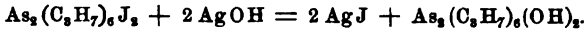
F. Swarts<sup>3)</sup> beschrieb einige interessante Fluorbromderivate:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 250, 267, 435, 2721. — <sup>2)</sup> l. c. 32, 435. —

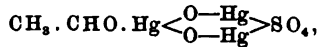
<sup>3)</sup> Bull. Acad. Roy. Belgique [3] 37, 357.



Hexaalkylierte Diarsoniumverbindungen haben A. Partheil, E. Amort u. A. Gronover<sup>1)</sup> aus Arsenamalgam,  $\text{As}_2\text{Hg}_3$ , und Alkyljodiden erhalten. Durch Umsetzung der Jodide mit feuchtem Silber entstanden alkalische Lösungen von Diarsoniumhydroxyden, die leicht Kohlensäure anziehen:

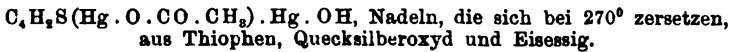


Während Acetaldehyd eine Verbindung mit Quecksilbersulfat giebt:



wird durch Formaldehyd lediglich Mercurosulfat erzeugt<sup>2)</sup>.

O. Dimroth<sup>3)</sup> isolirte folgende Quecksilberverbindungen:  
Thiophendiquecksilberoxyacetat:



Phenylquecksilberacetat:

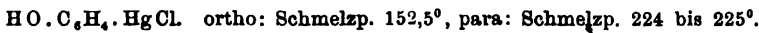


Phenylendiquecksilberdiacetat:

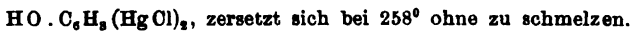


Letzteres besteht möglicher Weise aus Isomeren.

Oxyphenylquecksilberchlorid:

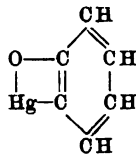


Oxyphenylendiquecksilberdichlorid:



Der Hydroxylwasserstoff konnte nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch das Benzoylradical ersetzt werden.

Das aus dem Oxyphenylquecksilberchlorid in alkalischer Lösung mittelst Kohlensäure erhältliche weiße Pulver wird als eine Ringcombination aufgefaßt:



<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 237, 121. — <sup>2)</sup> G. Denigès, Compt. rend. 128, 429. —

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 758.

# Physiologische Chemie.

Von

**F. Röhmnn.**

---

Wenn wir unseren Bericht auch diesmal mit der Chemie der Eiweißstoffe beginnen, so haben wir zunächst einige Arbeiten zu erwähnen, welche eine Verbesserung der Hofmeister'schen Methode zur Darstellung krystallinischer Eiweißstoffe bezwecken. Nach F. Gowland Hopkins und S. N. Pinkus<sup>1)</sup> ist es zweckmäßig, die Flüssigkeit, aus der das Eiweiß gewonnen werden soll, sei es nun Eiereiweiß oder Serumeiweiß, vor dem Fällen mit Ammoniumsulfat anzusäuern. Hopkins empfiehlt Essigsäure, Thomas B. Osborne<sup>2)</sup> Salzsäure. Auch Hans Th. Krieger<sup>3)</sup> erhielt bei Anwendung saurer Sulfatlösung speciell bei Untersuchung des Blutserums Krystallisation von Albumin in Fällen, wo sie bei Verwendung neutraler Lösungen ausblieb. Dieser Säurezusatz könnte den doppelten Zweck haben, die Abscheidung gewisser Eiweißstoffe, die neben dem zu krystallisirenden in der Lösung enthalten sind, zu erleichtern, oder den zu krystallisirenden selbst aus einer Alkaliverbindung in Freiheit zu setzen. Auf letzteres deutet vielleicht die Angabe von Osborne<sup>4)</sup>, daß Albumin und andere Eiweißkörper gegenüber Phenolphthalein sauer reagiren, während sie sich Lakmoid oder Tropäolin gegenüber alkalisch verhalten. Auf einer Bindung von Alkali beruht es wohl auch, daß nach Emil Marcus<sup>5)</sup> nur ein Theil des Serumglobulins sich durch Dialyse ausfällen läßt, der größere Theil aber gelöst bleibt und erst durch Magnesiumsulfat oder halb gesättigte Ammoniumsulfatlösung gefällt wird.

Nach den krystallographischen Untersuchungen von Arthur Wichmann<sup>6)</sup> sind die verschiedenen krystallisirbaren Albumine,

---

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1898, 2, 436. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, 2, 342. — <sup>3)</sup> Ueber die Darstellung krystallinischer, thierischer Eiweißstoffe. Inaug.-Diss. Straßburg 1899. — <sup>4)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 342. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 559 (1899). — <sup>6)</sup> Ibid. 27, 575 (1899).

wenn auch nicht geradezu identisch, so doch jedenfalls unter einander isomorph.

Bisher ist das Ammoniumsulfat das einzige Salz, durch welches sich Eiweißkörper in Krystallform aussalzen lassen. Für die Beurtheilung der Krystalle selbst wäre es nicht ohne Interesse, zu wissen, worauf diese Fähigkeit des Ammoniumsulfates beruht. Daß hierbei voraussichtlich verschiedene Momente in Betracht kommen, zeigen die interessanten Untersuchungen von Pauli<sup>1)</sup>. Nach diesen sind Zustandsänderungen colloidalen Körper abhängig theils von den Eigenschaften des colloidalen Körpers selbst, theils von dem Dissociationsgrade der krystallisirenden Substanzen, die sich neben dem colloidalen Stoffe in Lösung befinden. Die Fällung von Eiweiß und Gelatine durch Salze ist eine additive Ionenwirkung.

Auch der Einfluß, welchen die verschiedenen Salze auf die Gerinnungstemperatur der Eiweißstoffe zeigen, ist nach Pauli eine von einander unabhängige Wirkung des Metall- und Säureions. Unter gewissen Bedingungen scheint eine Anlagerung der Ionen an das Eiweißmolekül stattzufinden.

Bekanntlich wurde zuerst von Kossel aus dem Stroma der rothen Blutkörperchen von Gänsen ein eigenartiger Eiweißkörper mittelst verdünnter Salzsäure extrahirt, den er als Histon bezeichnete. Einen ähnlichen Eiweißkörper erhielt Kossel's Schüler Lilienfeld aus der Thymusdrüse, in welcher sich nach A. Fleuroff<sup>2)</sup> neben dem eigentlichen Histon noch ein von diesem verschiedenes Parahiston finden soll. Ein Histon ist ferner das von Fr. N. Schulz<sup>3)</sup> durch Zersetzung des Oxyhämoglobins gewonnene Globin und die von Miescher aus unreifem Salm-sperma erhaltene Albuminose. Einen der letzteren sehr ähnlichen Körper, das „Scombron“, stellte Ivar Bang<sup>4)</sup> im Laboratorium Hammarsten's aus unreifem Macrelensperma dar. Das Scombron enthält 49,86 Proc. C, 7,23 Proc. H, 19,79 Proc. N, 0,79 Proc. S. Es ist der stickstoffreichste der bisher bekannten Eiweißstoffe. Nach den Beobachtungen Bang's sind die Histone dadurch charakterisirt, daß sie in neutraler Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt werden. Dieser Niederschlag wird bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes sehr bald im Ueberschuß unlöslich. Sie werden ferner durch Salpetersäure niedergeschlagen; der Niederschlag löst sich beim Erhitzen und erscheint beim Erkalten wieder. Sie fallen beim Kochen der salzhaltigen Lösung. Besonders wichtig ist, daß sie aus den neutralen Lösungen durch die

<sup>1)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 78, 315 (1899). — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 307 (1899). — <sup>3)</sup> Vergl. Jahrb. 8, 240 (1898). — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 463 (1899).



Alkaloidreagentien gefällt werden. Sie besitzen endlich die Eigenschaft, Eiweiß zu fällen.

Hierin gleichen sie den Nucleinen. Sie ähneln diesen auch insofern, als beide bereits Eiweißverbindungen sind, das Nuclein nach Kossel eine Verbindung der Nucleinsäure — eine neue Methode zur Darstellung derselben aus der Kalbsthymus beschreibt Albert Neumann<sup>1)</sup> — mit Eiweiß, das Histon eine Verbindung von Eiweiß mit Protamin. Ein Unterschied besteht aber möglicher Weise darin, daß die Nucleine Verbindungen einer Säure mit einem basischen Eiweißkörper, die Histone Verbindungen eines sauren Eiweißkörpers mit einer Base sind, in ersteren überwiegt der Charakter der Säuren, in letzteren der der Base.

Während also im unreifen Sperma das Protamin noch in einer engen Verbindung mit Eiweiß enthalten ist, findet sich im reifen Sperma freies Protamin, wie dies von Miescher zuerst für das Sperma des Lachses gezeigt wurde<sup>2)</sup>.

Das Protamin des Macrelenspermas „Scombrin“ wird von Kurajeff<sup>3)</sup> dargestellt und beschrieben. Das Sulfat hat die Formel  $C_{30}H_{50}N_{16}O_6 \cdot 2H_2SO_4$ . Es giebt eine starke Biuretreaction, es fehlen ihm ebenso wie dem Histon die Kohlehydratgruppen, welche die Molisch'sche Reaction bedingen, sowie die aromatischen Gruppen, von denen die Millon'sche Reaction abhängt.

Von dem Scombrin und anderen Protaminen erheblich abweichende Eigenschaften zeigt das „Cyklopterin“, welches N. Morkowin<sup>4)</sup> aus dem Sperma des Seehasen *Cyclopterus lumpus* darstellte.

Die Untersuchungen über den jodhaltigen Eiweißkörper der Schilddrüse bringen noch immer keine Klarheit darüber, ob das Jod in einer Beziehung zur specifischen Function dieser Drüse steht. Wenn die Angaben von Roos<sup>5)</sup> richtig sind, daß die Schilddrüse der Fleischfresser kein Jod enthält, so würde letzteres nur ein zufälliger Bestandtheil der Schilddrüse sein, der, weit verbreitet, wie er in der Natur ist — von den Tiefen des Meeres (Armand Gautier)<sup>6)</sup> bis zu den Höhen der Alpen —, mit der Nahrung in den Organismus gelangt und in der Drüse durch besondere Eigenschaften ihrer Eiweißkörper in organischer Bindung fixirt wird, ohne nothwendig in Beziehung zu ihrer Function zu treten. Auch der Umstand, daß nach Roos bei einem Vergleiche der Extracte verschiedener Drüsen die jodreicheren einen stärkeren Einfluß auf den Stoffwechsel und auf Kröpfe aus-

<sup>1)</sup> Arch. f. Physiol. 1899, Suppl. 552. — <sup>2)</sup> Vergl. Jahrb. 6, 215 (1896). — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 524 (1899). — <sup>4)</sup> Ibid. 28, 313 (1899). — <sup>5)</sup> Ibid. 28, 40 (1899). — <sup>6)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 1, 1233; 1900, 1, 44.

üben, spricht noch nicht unbedingt für eine Bedeutung des Jods. Das Jod könnte nur gewissermaßen der Indicator für die Menge der wirksamen Eiweißkörper sein. Indirect hätte das Jod eine Bedeutung für die Function, wenn sich zeigen liefse, daß durch Darreichung desselben die Production wirksamer Substanz gesteigert würde. Roos bringt leider nur einen Versuch, der für eine solche Annahme spricht, eine Annahme, welche der Hypothese Blum's<sup>1)</sup> von der entgiftenden Wirkung des Jods gerade entgegengesetzt ist.

Nach Ad. Oswald<sup>2)</sup> würden in der Schilddrüse des Schweines nur zwei Eiweißkörper enthalten sein, das jodhaltige Thyreoglobulin und ein jodfreies Nucleoproteid. Ersteres scheidet sich ab, wenn man die Extracte der Schilddrüsen mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt, letzteres aus dem Filtrat des so erzeugten Niederschlages beim Sättigen mit Ammoniumsulfat. Das Thyreoglobulin enthält 52,2 Proc. C, 6,8 Proc. H, 16,6 Proc. N, 1,57 Proc. J, 1,8 Proc. S. Es hat denselben Einfluß auf den Stoffwechsel wie die ganze Schilddrüse. Durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wurde aus ihm ein Jodothyryn von 14,29 bzw. 14,48 Proc. Jod erhalten.

Künstlich wurden jodhaltige Eiweißkörper im Anschluß an frühere Versuche<sup>3)</sup> dargestellt und näher untersucht von F. Blum<sup>4)</sup> und D. Kurajeff<sup>5)</sup>. Ersterer zeigte, daß die Menge Jod, welche von verschiedenen Eiweißkörpern unter gleichen Bedingungen der Jodirung aufgenommen wird, eine verschiedene ist, er bezeichnet dieselbe als Jodzahl der Eiweißkörper. Letzterer jodirte krystallisirtes Serumalbumin und Eieralbumin. Er stellt für die Jodsubstanz des Serumalbumins die Formel  $C_{450}H_{693}J_{11}N_{116}S_4O_{132}$  auf, während dem Serumalbumin selbst die Formel  $C_{447}H_{719}N_{115}S_4O_{139}$  zugeschrieben wird. Das Molekulargewicht des krystallisirten Serumalbumins wäre hiernach 10100 bis 10200. Bei der Jodirung erfolgt Abgabe von Schwefel und wahrscheinlich auch von Wasser. Die Formel des jodirten Serumalbumins steht der des jodirten Eiereiweißes sehr nahe. Das Halogen tritt nach W. Vaubel<sup>6)</sup> wahrscheinlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe des Tyrosinkernes.

Durch eine Reihe von Arbeiten, welche in Hofmeister's Laboratorium ausgeführt wurden, erfahren unsere Kenntnisse von den Producten, welche bei der peptischen Spaltung der Eiweißkörper entstehen, eine wesentliche Bereicherung. Zunz<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Arch. f. die ges. Physiol. 77, 70 (1899). — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 14 (1899). — <sup>3)</sup> Vergl. Jahrb. 7, 205 (1897). — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 288 (1899). — <sup>5)</sup> Ibid. 26, 462 (1899). — <sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 23, 82. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 219 u. 28, 132 (1899).

zeigt, daß man bei der fractionirten Fällung mit dem von K. Baumann und A. Bömer<sup>1)</sup> empfohlenen Zinksulfat dieselben Producte erhält, wie mit dem bisher angewandten Ammoniumsulfat. Die Fällungsgrenzen sind bei Untersuchung der Verdauungsproducte verschiedener Eiweißkörper nicht wesentlich verschieden, es ergaben sich aber gewisse Unterschiede in Bezug auf die Zeit, innerhalb welcher bei verschiedenen Eiweißkörpern die Verdauungsproducte auftreten und wieder verschwinden. Pick<sup>2)</sup> beschäftigt sich mit der Trennung und Charakterisirung der Protalbumose und Heteroalbumose. Für erstere benutzt er das Verhalten zu Alkohol. Protalbumose ist in 80 proc. Alkohol löslich, Heteroalbumose wird durch 25- bis 30 proc. Alkohol gefällt. Die procentische Zusammensetzung beider ist nicht wesentlich verschieden:

Protalbumose . . .	55,64 Proc. C,	6,80 Proc. H,	17,66 Proc. N,	1,21 Proc. S,
				18,69 Proc. O;
Heteroalbumose . . .	55,12 Proc. C,	6,61 Proc. H,	17,98 Proc. N,	1,22 Proc. S,
				19,07 Proc. O.

Der gesammte Schwefel läßt sich aus beiden als solcher abspalten, beide geben weder die Adamkiewicz'sche noch die Molisch'sche Reaction. Der Unterschied der Prot- und Heteroalbumose zeigt sich — abgesehen von der erwähnten verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und der, mit den Angaben Kühne's übereinstimmenden, verschiedenen Löslichkeit in Wasser — in folgenden Zahlen: Es enthalten

	Amidstickstoff	Diaminostickstoff	Monoaminostickstoff <sup>3)</sup>
	in Procenten des Gesamtstickstoffs		
Protalbumose . . . .	7,14	25,42	68,13
Heteroalbumose . . . .	6,45	38,93	57,40

Protalbumose liefert beim Kochen mit Salzsäure reichlich Tyrosin, geringe Mengen Leucin, kein Glycocoll, beim Schmelzen mit Kali entsteht intensiver Geruch nach Indol und Skatol. Aus Heteroalbumose bilden sich beim Kochen mit Salzsäure: große Mengen Leucin, nur sehr wenig Tyrosin, aber eine andere aromatische Substanz, außerdem nach Versuchen von Spiro Glycocoll beim Schmelzen mit Kali kein Indol und Skatol, aber flüchtige Fettsäuren. Die Protalbumose steht also den eigentlichen Eiweißkörpern, Heteroalbumose den leimartigen Stoffen näher.

Dieselben Albumosen und Peptone wie durch Pepsinsalzsäure entstehen nach Franz Goldschmidt<sup>4)</sup> auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Eiweiß, nur erfolgt die Spaltung durch das Ferment schneller. Dagegen führt die Säurewirkung leicht zu tiefer greifenden Zersetzungen.

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 8, 242 (1898). — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 219 (1899). — <sup>3)</sup> Vergl. S. 215. — <sup>4)</sup> Ueber die Einwirkung von Säuren auf Eiweißstoffe. Inaug.-Diss. Straßburg 1898.

Walter Hansmann<sup>1)</sup> kochte Eiweißkörper mit concentrirter Salzsäure und bestimmte in dem Reactionsproducte erstens die Menge Stickstoff, welche im Ammoniak durch Destillation mit MgO ausgetrieben (Amidstickstoff), zweitens die Menge des Stickstoffs, der in den durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen enthalten ist (Diaminostickstoff) und drittens die Menge des weder in Ammoniak noch in den durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen enthaltenen Stickstoffs (Monoaminostickstoff).

Es enthielten von 100 Theilen Gesammtstickstoff:

	Amid- stickstoff	Diamino- stickstoff	Monoamino- stickstoff
Krystall. Eieralb. . .	8,58	21,33	67,80
„ Serumalb. . .	6,34	—	—
Bromglobulin . . .	8,90	24,95	68,20
Casein . . . . .	13,37	11,71	75,98
Leim . . . . .	1,61	35,83	62,56

Von Monoaminosäure sind seit lange als Spaltungsproducte des Eiweißes bekannt das Tyrosin — die Mengen, welche sich von diesem bei der Spaltung verschiedener Eiweißkörper bilden, bestimmt Felix Reach<sup>2)</sup> —, ferner Leucin, sowie die Phenyl-amidoessigsäure, zu diesen kommt nach den Versuchen von Karl Spiro<sup>3)</sup> das Glycocoll. Die Mengen des letzteren sind aber nur recht gering. Mehr davon erhielt G. Wetzels<sup>4)</sup> neben Leucin und Tyrosin bei der Zersetzung von Conchiolin, das aus den Schalen der Miesmuschel gewonnen worden war. Asparaginsäure und Glutaminsäure fand Fr. Kutscher<sup>5)</sup> neuerdings unter den Spaltungsproducten des Caseins und in dem sogenannten Anti-pepton.

Durch Phosphorwolframsäure fällbar sind Arginin, Lysin, Histidin, Thymin. Die Angaben von E. Schulze und E. Winterstein<sup>6)</sup> über die Constitution des Arginins werden bestätigt durch die von denselben Forschern<sup>7)</sup> ausgeführte Synthese des Arginins aus Ornithin (Diamidovaleriansäure) und Cyanamid. Die Eigenschaften des Arginins wurden von Wl. Gulewitsch<sup>8)</sup> an einem Präparate studirt, das aus den Producten gewonnen wurde, welche beim Kochen des Testikels von Häringen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen.

Das Lysin ist nach A. Ellinger<sup>9)</sup> eine Diamidocaprinsäure, in welcher den beiden Amidogruppen die  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Stellung zukommt. Es liefert bei der Fäulnis unter Luftabschluß Penta-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 95 (1899). — <sup>2)</sup> Virchow's Arch. 158, 288 (1899). — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 174 (1899). — <sup>4)</sup> Centralbl. f. Physiol. 1899. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 123 und 88 (1899). — <sup>6)</sup> Dieses Jahrb. 8, 245 (1898). — <sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3191 (1899). — <sup>8)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 178 (1899). — <sup>9)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3542 (1899).

methylen-diamin analog wie das Ornithin<sup>1)</sup> Tetramethylen-diamin. Die Methode zur Darstellung und zum Nachweis des Lysins wurde von A. Kossel<sup>2)</sup> verbessert.

Ueber die Eigenschaften des Histidins machen A. Kossel und Fr. Kutscher<sup>3)</sup> weitere Mittheilungen.

Alle drei Basen erhielten E. Schulze und E. Winterstein<sup>4)</sup> bei der Zersetzung der aus Coniferensamen dargestellten Protein-substanzen. Nach Susuki<sup>5)</sup> ist aber in den Coniferensamen das Arginin zum Theil präformirt und befindet sich mit den Eiweißstoffen nur in einer lockeren, esterartigen Verbindung. Es ist dies nicht unwahrscheinlich, da E. Schulze<sup>6)</sup> selbst aus dem Wasser-extract von 560 g lufttrockenen Cotyledonen der etiolirten Keimlinge von *Lupinus luteus* 45 g Argininnitrat, 2,5 g Histidinchlorid und 1 g Lysin-pikrat erhielt. Während hier die Basen bei der Keimung aus dem Eiweiß durch Spaltung entstehen, können sie sich nach Susuki, besonders auch das Arginin, in den Pflanzen, speciell in gewissen Coniferen, synthetisch aus Ammoniak bilden unter Bedingungen, unter denen in anderen Pflanzen Asparagin auftritt. Hier sind also die Basen die ersten Bausteine für die Bildung von Eiweiß, während sie nach A. Kossel<sup>7)</sup> auch constante Spaltungs-producte gerade der einfachsten Eiweißstoffe sind. So liefert<sup>8)</sup> von den Protaminen bei der Spaltung mit Säuren das Sturin alle drei Basen, Clupein und Scombrin nur Arginin, ersteres übrigens auch Amidovaleriansäure.

Thymin wurde von Wl. Gulewitsch<sup>9)</sup> neben Arginin und Histidin beim Kochen der Häringstestikel mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; es war identisch mit dem früher von A. Kossel aus Thymusdrüsen und Störsperma gewonnenen.

Dieselben Basen entstehen nach D. Lawrow<sup>10)</sup> bei der Spaltung des Histons aus Thymusdrüse und sind nach Fr. Kutscher<sup>11)</sup> neben den erwähnten Amidosäuren Bestandtheile des Antipeptons.

Außer den bisher erwähnten Producten entstehen aber bei der Eiweißspaltung sicherlich noch eine Anzahl bisher unbekannter Stoffe. So wissen wir z. B. immer noch nicht, in welchen Verbindungen der Schwefel des Eiweißes abgespalten wird. Man vermuthet, daß es eine Substanz ist, aus welcher unter gewissen Bedingungen Cystin entsteht. Eine Stütze findet diese Ansicht durch die Entdeckung von K. A. H. Mörner<sup>12)</sup>, welcher fand, daß aus Horn-

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 8, 245 (1898). — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 586 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid. 28, 382 (1899). — <sup>4)</sup> Ibid. 28, 459 (1899). — <sup>5)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 558. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 465 (1899). — <sup>7)</sup> Dieses Jahrb. 7, 204 (1897). — <sup>8)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 588 (1899). — <sup>9)</sup> Ibid. 27, 292 (1899). — <sup>10)</sup> Ibid. 28, 388 (1899). — <sup>11)</sup> a. a. O. — <sup>12)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 595 (1899).

substanz, wenn dieselbe mit 25 proc. Salzsäure 1 bis 2 Wochen auf stehendem Wasserbade erhitzt wird, nicht weniger als  $4\frac{1}{2}$  Proc. der trockenen Substanz an Cystin sich bilden. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem aus Harn und Harnsteinen gewonnenen Cystin.

Bei der Zersetzung des Eiweisses mit Mineralsäuren scheidet sich ferner stets ein dunkel gefärbter, unlöslicher Antheil ab, der als Melanin bezeichnet wird. Die Zusammensetzung desselben ändert sich, wie die Versuche von R. A. Chittenden und Alice H. Albro<sup>1)</sup> zeigen, je nach der Dauer der Säurewirkung und ist bei verschiedenen Eiweissstoffen verschieden. Man hat diese Melanine auch in Beziehung gebracht zum schwarzen Pigment der Augenhäute, welches nach H. Landolt<sup>2)</sup> vermuthlich nicht, wie man zeitweise glaubte, vom rothen Blutfarbstoffe abstammt.

Bei der Eiweissfäulniss fand E. Salkowski<sup>3)</sup> Skatol-essigsäure, wo er in früheren Versuchen Skatolcarbonsäure gefunden hatte. Dieselbe stimmt überein mit der zuerst von Nencki entdeckten Skatol-essigsäure, welche sich bei der Zersetzung des Eiweisses durch den Rauschbrandbacillus u. a. bildet.

Einen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der Frage nach der Zuckerbildung aus Eiweiss giebt Ferd. Blumenthal<sup>4)</sup>.

Derselbe erhielt gemeinsam mit Paul Meyer<sup>5)</sup> beim Kochen von Hühnereiweiss mit Salzsäure und Einwirkung von Phenylhydrazin das linksdrehende Osazon einer Hexose neben anderen Osazonen. Er nimmt an, dass das Eiweiss mit Hexosen glycosidartig gebunden ist.

Aus solchen Verbindungen kann aber nicht aller Zucker, der sich im Organismus aus Eiweiss bildet, entstehen. Wie die Berechnungen von Friedr. Müller und John Seemann<sup>6)</sup> zeigen, reicht der Kohlenstoff, welcher in den stickstofffreien Spaltungsproducten des Eiweisses enthalten ist, nicht aus, um den Zucker zu liefern, der bei gewissen Formen des Diabetes unzweifelhaft aus Eiweiss entsteht. Auf Grund ähnlicher Erwägungen kommt Emil Rosenqvist<sup>7)</sup> zur Annahme einer Bildung von Zucker aus Fett im Organismus.

Friedr. Müller und John Seemann weisen auch auf die Thatsachen<sup>8)</sup> hin, nach welchen bei der Spaltung des Eiweisses stickstoffhaltige Kohlehydratradicale, speciell Glycosamin, ent-

<sup>1)</sup> Amer. Journ. of Physiol. 2, Nr. 3 (1899). — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 192 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid. 27, 302 (1899). — <sup>4)</sup> D. med. Wochenschr. 1899, Nr. 49 u. 50. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 274 (1899). — <sup>6)</sup> Deutsch. med. Wochenschr. 1899, Nr. 13. — <sup>7)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 451. — <sup>8)</sup> Dieses Jahrb. 8, 243 (1898).

stehen, was unter anderem auch von Sigmund Fränkel<sup>1)</sup> bestätigt wird. Derselbe behandelte ovomucoidfreies, coagulirtes Hühnereiweiß mit Barythydrat und erhielt ein rechtsdrehendes, nicht reducirendes, stickstoffhaltiges Product „Albumin“, das beim Kochen mit Säuren eine reducirende Substanz lieferte. Von dieser wurde das Osazon dargestellt und ein Benzoylderivat, welches denselben Schmelzpunkt wie Tetrabenzoylglycosamin zeigte. Das Albumin entsteht auch bei der Pepsin- und Trypsinverdauung.

Aus den Producten, welche bei der Spaltung des Eiweißes außerhalb des Organismus entstehen, lassen sich aber nur mit größter Vorsicht Schlüsse auf die Vorgänge im Stoffwechsel der lebenden Zellen machen. So könnte man gegen eine Entstehung von Glycosamin aus Eiweiß im Organismus die Beobachtung von Edmund Fabian<sup>2)</sup> anführen, nach welcher Glycosamin sowohl nach Darreichung mit der Nahrung, wie nach Einspritzung unter die Haut zum großen Theil unverändert durch den Harn ausgeschieden wurde. Auf die Glycogenbildung hatte dasselbe ebenfalls keinen Einfluss.

Dagegen fand Rudolf Cohn<sup>3)</sup> bei Kaninchen eine geringe Zunahme der Bildung von Glycogen in der Leber nach Fütterung von Leucin, die er im Sinne einer Bildung von Zucker aus diesem Spaltungsproducte des Eiweißes verwerthet.

Dafs sich auch bei vollkommener Entziehung der Nahrung Glycogen, also Zucker, im Organismus bildet, ist vor längerer Zeit von Carl Voit angegeben worden. Er fand während des Winterschlafes von Murmeltieren eine Zunahme des Glycogens in der Leber und erklärte dieselbe durch eine Entstehung aus Eiweiß oder Fett. Die Richtigkeit der Beobachtung wird von E. Pflüger<sup>4)</sup> bestritten. Pflüger bediente sich zur Bestimmung des Glycogens der Methode von Brücke-Külz, deren Fehler er durch eingehende Untersuchungen feststellt und zu vermeiden sucht.

Ebenfalls in Beziehung zur Frage der Zuckerbildung aus Eiweiß stehen die Untersuchungen über die Bildung von gepaarten Glucuronsäuren im Organismus. Eine o-Oxychinolinglucuronsäure fand Carl Brahm<sup>5)</sup> nach Fütterung von Chinosol, einem Gemenge von o-Oxychinolinsulfat und Kaliumsulfat. Die Entstehung solcher gepaarten Glucuronsäuren hatte Emil Fischer<sup>6)</sup> durch die Annahme zu erklären gesucht, dafs die betreffende eingeführte Substanz eine Verbindung mit dem im Stoffwechsel entstandenen Traubenzucker eingeht, bei welcher die Aldehydgruppe festgelegt wird, und dafs erst dann die Oxydation zur Glucuron-

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 1, 695. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 187 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid. 28, 211 (1899). — <sup>4)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 76 (1899). — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 439 (1899). — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 24, 522.

säure erfolge. Zur Prüfung dieser Hypothese fütterte Carl Brahm  $\beta$ -Methylglucosid, dasselbe wurde aber nicht zu Glucuronsäure oxydirt, sondern zum Theil unverändert durch den Harn ausgeschieden.

Glucuronsäuren können gelegentlich im Harn den Nachweis von Pentosen erschweren. Bei Anwesenheit derselben, ebenso wie bei gleichzeitigem Vorhandensein von Traubenzucker, empfiehlt sich nach E. Salkowski<sup>1)</sup> die Reaction mit Salzsäure und Orcin mehr als die mit Phloroglucin. Neben gepaarten Glucuronsäuren fand Paul Mayer<sup>2)</sup> im Harn eines Morphinisten Acetessigsäure und Aceton.

Auch von diesen Körpern, ebenso wie von der  $\beta$ -Oxybuttersäure, die häufig gemeinsam mit ihnen in dem Harn bei schwerem Diabetes mellitus vorkommt, nahm man lange Zeit an, daß sie im Organismus aus Eiweiß entstehen. Die Richtigkeit dieser Annahme wird neuerdings bestritten. Nach Waldvogel<sup>3)</sup> und Anderen<sup>4)</sup> bildet sich das Aceton aus Fett, während Adolf Magnus-Levy<sup>5)</sup> auf die Möglichkeit einer synthetischen Entstehung der  $\beta$ -Oxybuttersäure hinweist.

Die Mengen dieser und vielleicht auch anderer Säuren, welche sich beim Diabetes bilden können, sind sehr erheblich, sie werden zum Theil als Ammoniaksalze, zum Theil, wie die Versuche von Dietrich Gerhardt und Wilhelm Schlesinger<sup>6)</sup> zeigen, an Kalk und auch Magnesium gebunden durch den Harn ausgeschieden. Von dem Aceton verläßt nur ein Theil den Organismus durch den Harn, ein anderer verläßt ihn durch die Lungen. Die Mengen des letzteren wurden von Fritz Voit<sup>7)</sup> beim Hunde bestimmt. Er fand im Gegensatz zu anderen Beobachtungen, daß — wenigstens beim Hunde — sich die Acetonausscheidung durch Darreichung von Kohlehydraten nicht herabdrücken läßt.

Mit den Methoden zum Nachweise und zur Bestimmung des Acetons und der Acetessigsäure beschäftigen sich V. Arnold<sup>8)</sup> und Carl Oppenheimer<sup>9)</sup>.

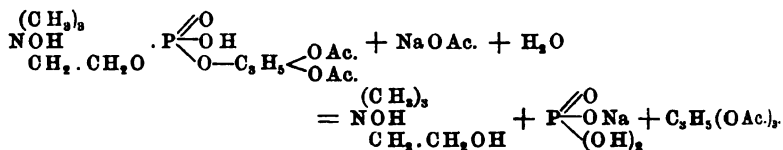
Die Bildung von Fett aus Eiweiß sucht Max Cremer<sup>10)</sup> durch einen neuen Stoffwechselversuch an der Katze zu beweisen. Diesen Versuch unterzieht E. Pflüger<sup>11)</sup> einer Kritik. In Gemeinschaft mit J. Athanasii<sup>12)</sup> zeigt E. Pflüger außerdem, daß auch bei Phosphorvergiftung keine Fettbildung auf Kosten von Eiweiß erfolgt.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 507 (1899). — <sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 450. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, 2, 396. — <sup>4)</sup> Dieses Jahrb. 7, 216 (1897). — <sup>5)</sup> Arch. f. exp. Path. 42, 149 (1899). — <sup>6)</sup> Ibid. 42, 83 (1899). — <sup>7)</sup> D. Arch. f. klin. Med. 46 (1899). — <sup>8)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 146. — <sup>9)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 986 (1899). — <sup>10)</sup> Zeitschr. f. Biologie 38, 309 (1899). — <sup>11)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 77, 521 (1899). — <sup>12)</sup> Ibid. 74, 561 (1899).



Nach Otto Frank<sup>1)</sup> wird der Aethylester der Stearinsäure zu 13 Proc., der der Palmitinsäure zu 83 Proc. im Darms ausgesutzt. Diese Ester werden aber nicht als solche resorbiert, sie gehen vielmehr als Triglyceride in den Chylus über. Frank hält es für möglich, daß die Bildung des Neutralfettes nach vorheriger Verseifung des Esters unter Mitwirkung des Lecithins nach folgender Gleichung stattfindet:



G. Zuelzer<sup>2)</sup> versuchte das Lecithin vom Protagon und ähnlichen Substanzen des Gehirns und Eigelbs zu trennen.

A. Noll<sup>3)</sup> arbeitete eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Protagons in der Nervensubstanz aus.

Wl. Gulewitsch<sup>4)</sup> zeigte, daß frisches Ochsenhirn kein Neurin, aber Cholin enthält.

Im stagnirenden Darminhalt fand Beathie Nesbitt<sup>5)</sup> nach Fütterung von Gelbei Cholin, daneben Neurin und anscheinend auch andere Basen.

Ester des Cholesterins fand Ernest W. Brown<sup>6)</sup> nach der Methode Hürthle's<sup>7)</sup> auch im Blutserum von Vögeln, die rothen Blutkörperchen derselben enthielten freies Cholesterin.

Martin Thiemich<sup>8)</sup> giebt eine Zusammenstellung über die Veränderungen, welche die Frauenmilch unter physiologischen und pathologischen Zuständen erleidet. Derselbe beobachtete, daß auch beim Menschen die Fette der Nahrung in die Milch übergehen. Nach Genuß von Leinöl stieg und nach Genuß von Cocusfett sank bei Ammen das Jodbindungsvermögen des Fettes ihrer Milch.

Auch Jodfette werden beim Hunde, wie Wilhelm Caspari<sup>9)</sup> im Anschluß an die Versuche von Winternitz fand, in sehr erheblicher Menge von der Milchdrüse aus dem Blute aufgenommen und durch die Milch ausgeschieden.

Die Versuche von Fr. Pröscher<sup>10)</sup> über die Beziehungen der Wachstumsgeschwindigkeit des Säuglings zur Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biologie 36, 568 (1898). — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 255 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid. 27, 370 (1899). — <sup>4)</sup> Ibid. 27, 50 (1899). — <sup>5)</sup> The Journ. of exp. Med. 4 (1899). — <sup>6)</sup> Amer. Journ. of Physiol. 2, Nr. 3, (1899). — <sup>7)</sup> Vergl. dieses Jahrb. 6, 219 (1896). — <sup>8)</sup> Monatsh. f. Geburtshilfe und Gynäkologie 9 (1899). — <sup>9)</sup> Arch. f. Physiol., Suppl. 1899. — <sup>10)</sup> Dieses Jahrb. 7, 218.



selben ein Hundertstel Milligramm Bilirubin in 10 ccm Harn nachweisen.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt Lassar-Cohn<sup>1)</sup> aus der Biliansäure, einem Oxydationsproduct der Cholalsäure, die Ciliansäure,  $C_{20}H_{30}O_{11}$  bezw.  $C_{20}H_{28}O_9$ .

Neben den rothen Blutkörperchen kreisen im Blute noch andere, farblose Elemente, welche, wie alle thierischen und pflanzlichen Zellen, Eisen enthalten, die Leukocyten. Nach Emil Häusermann<sup>2)</sup> kann durch Zerfall derselben eine geringe Menge Eisen auch in das Blutplasma gelangen. Er fand in 100 g Plasma etwa 1 mg Fe. Gehen rothe Blutkörperchen, wie dies bei gewissen Erkrankungen der Fall ist, zu Grunde, so können sich, wie eine Beobachtung von Willy Anschütz<sup>3)</sup> zeigt, in den Organen ganz außerordentliche Mengen von Eisen ablagern. Es fanden sich z. B. in der Leber eines Kranken 7,62 Proc., in den Lymphdrüsen 14,69 Proc., im Pankreas 5 Proc. Fe.

Von vornherein müßte man annehmen, daß im Blute, sei es in der Blutflüssigkeit, sei es in den farblosen Elementen, auch dasjenige Eisen circulirt, welches zum Ersatze des im Stoffwechsel verbrauchten Eisens diene. Wahrscheinlich wird dasselbe in organischer Bindung aufgenommen, wenngleich die Versuche von Emil Abderhalden<sup>4)</sup> endlich anscheinend in einwandfreier Weise zeigen, daß Eisen auch in anorganischer Form vom Darm aus aufgenommen und den verschiedenen Organen zugeführt werden kann. Bestimmungen des Eisens in der Leber von Wirbellosen und Wirbelthieren theilen A. Dastre und N. Floresco<sup>5)</sup> mit. Dieselben geben gleichzeitig eine Zusammenstellung ihrer Beobachtungen über die Gallenfarbstoffe<sup>6)</sup>. —

Seit langer Zeit sucht man den Ort der Harnstoffbildung im Organismus dadurch zu ermitteln, daß man den Harnstoffgehalt der verschiedenen Organe bestimmt und mit dem des Blutes vergleicht. Eine derartige Untersuchung hat mit verschiedenen Schwierigkeiten zu kämpfen. Erstens ist es nicht leicht, den Harnstoff von den anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Gewebe zu trennen und ohne Verlust zu gewinnen, und zweitens kann man nicht erwarten, den Harnstoff an dem Orte seiner Entstehung zu finden. Er kann in dem Maße, als er entsteht, von der Lymphe und dem Blute fortgeführt werden. Dies ergibt sich auch aus den Versuchen von Bernhard Schöndorff<sup>7)</sup> und R. Gottlieb<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 683 (1899). — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 436 (1899). — <sup>3)</sup> Deutsch. Arch. f. klin. Medicin 62, 411 (1899). — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Biol. 39, 113 (1899). — <sup>5)</sup> Recherches sur les matières colorantes du foie, Paris 1899. — <sup>6)</sup> Dieses Jahrb. 7, 218 (1897). — <sup>7)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 74, 307 (1899). — <sup>8)</sup> Arch. f. exp. Path. 42, 238 (1899).

Schöndorff bestimmte den Harnstoff nach einer indirecten Methode. Er fand bei den verschiedenen Organen einschliesslich der Leber denselben Gehalt an Harnstoff wie im Blute. In den Muskeln und Nieren war er etwas geringer. Es gelang ihm auch, entgegen früheren negativen Versuchen Anderer<sup>1)</sup>, Harnstoff aus den Muskeln darzustellen.

R. Gottlieb verzichtete auf die indirecte Bestimmung des Harnstoffs, da diese nicht in allen Fällen, besonders nicht in der Leber, zuverlässig ist und arbeitete eine neue directe Methode aus, bei welcher der Harnstoff aus alkoholischer Lösung durch ätherische Oxalsäurelösung gefällt wird. Nach seinen Versuchen ist der Harnstoffgehalt der Leber sogar stets niedriger als der des Blutes. In letzterem nimmt die Menge des Harnstoffs mit der Fleischfütterung zu. Gottlieb berichtet ferner eine frühere Angabe<sup>2)</sup>, indem auch er sich davon überzeugt, dass bei der Digestion von Leberbrei keine Bildung von Harnstoff stattfindet.

Camerer<sup>3)</sup> und ebenso S. Salaskin und J. Zaleski<sup>4)</sup> zeigen, dass die Harnstoffbestimmung im Harn nach Mörner-Sjöqvist zu hohe Werthe liefert. Die letzten beiden Autoren versuchen den Fehler durch Abänderung des Verfahrens zu vermeiden.

Emil Wörner<sup>5)</sup> stellt Kreatinin aus Harn und Fleischextract durch Fällen mit Natriumacetat und Quecksilberchlorid dar und beschreibt eine Reihe seiner Eigenschaften.

Die einfache Beziehung zwischen Hypoxanthin, Xanthin und Harnsäure, wie sie durch die Untersuchungen Emil Fischer's festgestellt worden ist, veranlasste W. Spitzer<sup>6)</sup> zu untersuchen, ob es gelingt, durch die Sauerstoff übertragende Wirkung von Organextracten<sup>7)</sup> Hypoxanthin oder Xanthin in Harnsäure überzuführen. Der Versuch fiel positiv aus bei der Anwendung der wässerigen Auszüge der Milz und der Lebern vom Kalbe und Rinde.

Auch aus Adenin und Guanin bildete sich, wenn auch in geringerem Umfange, Harnsäure. Die Gewebsauszüge vermögen also auch die Amido- bzw. Imidogruppe vom Purinkern abzuspalten.

Die Entstehung der Harnsäure aus Hypoxanthin durch Leberbrei vom Rinde wurde unabhängig von Spitzer auch von Hugo Wiener<sup>8)</sup> gefunden. Derselbe beobachtete gleichzeitig — und dasselbe fand auch Martin Jacobi<sup>9)</sup> —, dass die Lebern von Hunden und Schweinen, sowie die Nieren vom Schwein und Pferd

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 5, 234 (1895). — <sup>2)</sup> Ibid. 5, 234 (1895). — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Biol. 38, 227 (1899). — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 73 (1899). — <sup>5)</sup> Ibid. 27, 1 (1899). — <sup>6)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 76 (1899). — <sup>7)</sup> Dieses Jahrb. 7, 226 (1897). — <sup>8)</sup> Arch. f. exp. Path. 42, 375 (1899). — <sup>9)</sup> Virchow's Archiv 157, 235 (1899).

Harnsäure zerstören. Ob diese Organe, wie anzunehmen, auch die Fähigkeit besitzen, aus Hypoxanthin Harnsäure zu bilden, läßt sich bisher nicht sagen. Ebenso ist es bisher noch unbekannt, was für Producte bei der Zerstörung der Harnsäure entstehen. Man könnte zunächst im Hinblick auf die Versuche von Minkowski<sup>1)</sup> an die Bildung von Allantoin denken.

Im Organismus des Kaninchens würde sich dasselbe nach Versuchen von Wiener aus der Harnsäure nicht bilden, ebenso wenig wie Hydantoin, Alloxan- und Uroxansäure. Auch die Bildung von Oxalsäure hält Wiener für unwahrscheinlich. Dagegen fand Fritz Voit<sup>2)</sup> nach Fütterung von großen Mengen Thymusdrüse mit dem Steigen der Harnsäure<sup>3)</sup> auch eine Zunahme der Oxalsäureausscheidung durch den Harn.

Zur Bestimmung der Oxalsäure im Harn empfiehlt E. Salkowski<sup>4)</sup> die Ausschüttelung mit Aetheralkohol. —

Das Verhalten der methylylirten Purinkörper im Organismus war zuerst von Bondzýnski und Gottlieb sowie von Manfredi Albanesi<sup>5)</sup> untersucht worden. Sie hatten nach Fütterung von Theobromin und Caffein aus dem Harn Methylxanthin erhalten. Die ersteren Autoren hatten bei der Untersuchung eines Präparates, dessen Herkunft nicht näher angegeben ist, gefunden, daß das in diesen Fütterungsversuchen gewonnene Methylxanthin mit dem Heteroxanthin identisch, also 7-Methylxanthin ist. Neuerdings überzeugte sich Albanese<sup>6)</sup> davon, daß das nach Fütterung von Caffein aus dem Hundeharn dargestellte Methylxanthin nicht 7-, sondern 3-Methylxanthin ist.

Diese Beobachtungen wurden von Martin Krüger<sup>7)</sup> zum Theil in Gemeinschaft mit P. Schmidt durch umfangreichere Versuche ergänzt. Es zeigte sich hierbei ein interessanter Unterschied in dem Verhalten des Kaninchen- und Hundeorganismus. Nach Fütterung von Caffein erschienen im Harn des Hundes neben unverändertem Caffein alle drei Dimethylxanthine (überwiegend Theophyllin = 1,3-Dimethylxanthin) und 3-Methylxanthin, im Harn des Kaninchens 1,7-Dimethylxanthin (Paraxanthin), 1-Methyl- und 7-Methylxanthin, also dieselben methylylirten Xanthine, welche auch im menschlichen Harn gefunden worden sind.

Nach Fütterung von Theobromin (3-7-Dimethylxanthin) enthielt der Harn neben unverändertem Theobromin 3- und 7-Methylxanthin, und zwar beim Hunde mehr von ersterem, beim Kaninchen mehr von letzterem.

---

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 8, 247 (1899). — <sup>2)</sup> Ges. f. Morph. u. Physiol., München 1899, 1. — <sup>3)</sup> Dieses Jahrb. 5, 238 (1895). — <sup>4)</sup> Centralbl. f. med. Wiss. 37, 257 (1899). — <sup>5)</sup> Dieses Jahrb. 5, 238 (1895); 6, 217 (1896). — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2280 (1899). — <sup>7)</sup> Ibid. 32, 2677, 2818, 3336 (1899).

Nach Fütterung von Paraxanthin geht beim Kaninchen ein kleiner Theil unverändert in den Harn über, neben diesem fand sich auch 1-Methylxanthin. Nach Fütterung von 3-Methylxanthin fand sich im Harn kein Xanthin. Es ist also beim Hunde die 7., beim Kaninchen die 3-Methylgruppe die beweglichere.

Nach diesen Versuchen muß man annehmen, daß beim Menschen die methylierten Purinkörper des Harns von den Basen des Kaffees, Thees oder Cacaos herkommen. Eine Entstehung derselben im Stoffwechsel synthetisch oder aus nicht methylierten Basen ist aber bisher nicht ausgeschlossen. Bemerkenswerth wäre eine Angabe von Johann Okerblöm<sup>1)</sup>, nach welcher sich 1-Methylxanthin neben anderen Purinkörpern in den Chloroformextracten von Nebennieren des Rindes nach der Digestion bei Bruttemperatur finden soll.

Eyvin Wang<sup>2)</sup> beschreibt eine neue Methode zur Bestimmung der Indoxylschwefelsäure des Harns. Der Harn wird mit dem Obermayer'schen Reagens, d. h. eisenchloridhaltiger Salzsäure, versetzt und mit Chloroform geschüttelt. Der Chloroformrückstand wird nach entsprechender Reinigung von anderen Farbstoffen — Jac. Bouma<sup>3)</sup> hält das für principiell falsch, da auch die braunen und rothen Farbstoffe, welche neben dem Indigo entstehen, Oxydationsproducte des Indoxyls seien — in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titirt. Mittelst dieser Methode bestimmte Wang die Indoxylmengen im Harn des Hundes, nachdem ihm mit der Nahrung Indol beigebracht worden war. Er fand, daß von der gefütterten Menge etwa die Hälfte im Harn als Indoxylschwefelsäure erscheint und daß neben dieser sich noch andere gepaarte Schwefelsäuren bilden.

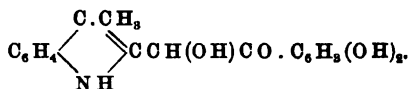
Zur Bestimmung des Phenols im Harn empfiehlt Carl Neuberg<sup>4)</sup> die Methode von Kofslers und Penny mit einer Abänderung, die die Anwendung derselben auch bei zuckerhaltigem Harn gestattet.

Aehnlich wie die Schilddrüse gehört auch die Nebenniere zu denjenigen Organen, welche, lange Zeit vernachlässigt, neuerdings in hohem Maße die Aufmerksamkeit auf sich lenken. Bekanntlich haben im Jahre 1894 Schäfer und Olivier und unabhängig davon Cybalski und Seymonowicz gefunden, daß Extracte der Nebennieren die Fähigkeit besitzen, den Blutdruck ganz außerordentlich zu steigern. Außer dieser specifischen Wirkung zeigen die Extracte charakteristische Reactionen — Färbungen mit Eisenchlorid und mit Jodlösung, sowie ein Reductionsvermögen für am-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 60 (1899). — <sup>2)</sup> Ibid. 27, 135; 28, 557, 576 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid. 27, 348 (1899). — <sup>4)</sup> Ibid. 27, 123 (1899).

moniakalische Silberlösung —, welche an die Reactionen des Brenzcatechins erinnern, aber, wie von verschiedenen Seiten gezeigt wurde, nicht auf der Anwesenheit desselben beruhen. Von den Versuchen, welche auf die Isolirung der wirksamen Substanz der Nebenniere gerichtet waren, seien nur die von Otto v. Fürth<sup>1)</sup> erwähnt. Sie führten denselben zu der Annahme, daß die wirksame Substanz ein hydrirtes Dioxypyridin sei. Gleichzeitig mit v. Fürth beschäftigte sich John J. Abel<sup>2)</sup> mit der Darstellung dieser von ihm „Epinephrin“ genannten Substanz. Er erhielt aus den wässrigen Extracten der Nebennieren eine Benzoylverbindung, welche sich durch 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure bei 3 bis 5 Atm. Druck zerlegen liefs. Diese Lösung giebt dieselben Reactionen wie der ursprüngliche Drüsenextract. Durch verdünntes Ammoniak liess sich die freie Base ausfällen. Dieselbe veränderte sich aber schnell und büßte ihre Wirksamkeit ein. Dagegen liefs sich durch Fällung der schwefelsauren Lösung mit Natriumpikrat ein in hohem Maße wirksames Pikrat, aus diesem ein Bisulfat, ferner ein Hydrochlorat und Hydrobromat darstellen; ausserdem wurde ein Triacetylepinephrin gewonnen. Diese Verbindungen waren zwar noch nicht völlig rein, sie lieferten aber bei der Analyse Zahlen, welche mit der Annahme übereinstimmten, daß dem Epinephrin die Formel  $C_{17}H_{15}NO_4$  zukommt.

Das Epinephrin giebt mit Alkaloidreagentien charakteristische Färbungen und Fällungen, bei der trockenen Destillation Pyrrol und Amine, beim Schmelzen mit Kalihydrat Skatol. Es gehört also zu den wahren Alkaloiden. Abel stellt vorläufig folgende Formel als eine den Thatsachen einigermassen entsprechende auf:



Diese Beobachtungen Abel's hätten eine weittragende Bedeutung, indem sie zeigten, daß für das Leben des Organismus die dauernde Bildung von verhältnismässig einfachen Stoffen unentbehrlich ist. Wenn man bisher sah, daß das Thyrojodin einer der Träger der Schilddrüsenfunction ist oder daß gewisse Bacterienproducte für den Organismus heilsam oder schädlich sind, so war man geneigt, im Allgemeinen an die Wirkung complicirter Eiweissstoffe zu denken, mit denen sich zu beschäftigen unfruchtbar erscheint, so lange unsere Kenntnisse von den Eiweisskörpern nicht gröfser sind als bisher. Nunmehr wird man doch vielleicht mehr als bisher im Auge zu behalten haben, daß die Toxalbumine, wie unter Anderen auch gelegentlich M. Nencki angenommen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 15 (1898). — <sup>2)</sup> Ibid. 28, 318 (1899).

hat, Verbindungen eines einfacheren giftigen Stoffes mit einem Eiweißkörper sind. Sie fordern auch auf zu untersuchen, welches die wirksame Substanz der Ovarien ist, die besonders nach Herausnahme der Eierstöcke, wie die Versuche von A. Loewy und Paul Fr. Richter<sup>1)</sup> zeigen, den gesunkenen Gaswechsel, also die Oxydationsenergie des Organismus sehr erheblich steigert.

Die Art und Weise, wie jene Substanzen wirken, wird mehr die Aufgabe der pharmakologischen als der chemischen Forschung sein.

Anders bei den Fermenten. Wir sehen zwar auch hier Bemühungen, die Fermente rein darzustellen. So suchte W. A. Osborne<sup>2)</sup> das Invertin aus Hefe zu gewinnen; er erhielt nach verschiedenen Methoden Präparate, die frei von Eiweiß, Albumosen und Peptonen waren, aber nach dem Kochen mit Salzsäure sofort Fehling'sche Lösung reducirten. Bei den Fermenten interessiert uns aber bisher weniger die Substanz als die Wirkung. Diese ist eine verhältnismäßig einfache. Zum Theil sind es hydrolytische Spaltungen. Einfach und unserem Verständniß am leichtesten zugänglich sind Wirkungen wie die des Invertins und der Lactase. Die Bedeutung, welche die letztere für die Resorption des Milchezuckers im Dünndarme hat, zeigt E. Weinland<sup>3)</sup> durch neue Versuche. Derselbe glaubt sich auch von dem Vorkommen der Lactase im Pankreas überzeugt zu haben<sup>4)</sup>.

Diesen Fermenten ähnlich sind das Emulsin und seine Verwandten, von denen eines, die Gaultherase, A. W. Beijerinck<sup>5)</sup> in den Wurzeln gewisser Spiräa-Arten fand. Es zerlegt das Glycosid Gaultherin unter Bildung von Methylsalicylat. Andere Spiräa-Arten enthalten auch noch Spiränin, aus welchem unter dem Einflusse der Gaultherase Salicylaldehyd entsteht. Vielleicht ist an der Bildung des letzteren auch ein Oxydationsferment beteiligt<sup>6)</sup>.

Complicirter ist die Saccharification der Stärke. Nach Pottevin<sup>7)</sup> ist an derselben ein Dextrin bildendes und ein von diesem verschiedenes, Zucker bildendes Ferment beteiligt.

Ein Cellulose umwandelndes Enzym fand Frederick C. Newcombe<sup>8)</sup> im Extract von *Aspergillus Oryzae*, in den Cotyledonen von *Lupinus albus* u. a.

An eine Hydrolyse dachte man bisher meistens auch bei der Wirkung des Labfermentes und des Fibrinfermentes. Neuerdings ist aber auch Hammarsten<sup>9)</sup> geneigt, diese Ansicht aufzugeben.

<sup>1)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 1899, Nr. 50. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 399 (1899). — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Biol. 38, 16 (1899). — <sup>4)</sup> Ibid. 38, 607 (1899). — <sup>5)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 259. — <sup>6)</sup> Vergl. dieses Jahrb. 6, 223 (1896). — <sup>7)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 644. — <sup>8)</sup> Ibid. 1899, 2, 129. — <sup>9)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 98 (1899).



Das Fibrinoglobulin, welches neben dem Fibrin bei der fermentativen Umwandlung des Fibrinogens entsteht, ist in seiner Zusammensetzung von letzterem so wenig verschieden, daß es nicht nothwendig als ein Spaltungsproduct desselben aufgefaßt werden muß. Im Gegensatz zur Labwirkung spielen übrigens bei der Fibrinbildung die Kalksalze direct keine Rolle.

Ein, soweit wir bisher beurtheilen können, bei weitem complicirter Vorgang ist die alkoholische Gährung. Neue Beobachtungen über die Wirkung des Presssaftes aus Hefezellen theilen Eduard Buchner und Rudolf Rapp<sup>1)</sup> mit. Von diesen sei nur erwähnt, daß der im Vacuum bei 24° C. concentrirte und bei 27° C. an der Luft eingetrocknete Presssaft auch nach Monaten keine Abnahme der Gährfähigkeit zeigt.

Die Wirksamkeit des Presssaftes steht nach K. Albert<sup>2)</sup> in Beziehung zur Gährthätigkeit der Hefezellen. Auf der Höhe derselben wird der Presssaft unwirksam. Läßt man aber die Hefe dadurch regeneriren, daß man sie für 24 Stunden in eine stickstoffarme Zuckerlösung bringt, so erhält man nach 24 Stunden den wirksamsten Saft. Hierbei entsteht in den Hefezellen vorübergehend Glycogen.

Der Presssaft besitzt nach M. Cremer<sup>3)</sup> auch die Fähigkeit, aus Traubenzucker oder besser noch aus Lävulose Glycogen zu bilden. Es wäre also auch die Synthese des Hefeglycogens nicht an die Lebensthätigkeit der Zellen gebunden.

Das Verschwinden des Hefeglycogens während des Gährungsprocesses wird vermuthlich durch die vereinte Wirkung einer Diastase und Maltase vermittelt, welche in ähnlicher Weise, wie dies nach Versuchen von F. Röhmnn und M. Bial im Blute der Fall ist, das Glycogen in Traubenzucker überführt. Der Nachweis dieser Enzyme wäre um so erwünschter, als dann eine vollkommene Analogie zwischen dem Verhalten der Kohlehydrate in der Hefe und den Leberzellen vorhanden wäre. In beiden beobachten wir je nach den Bedingungen Bildung oder Verschwinden von Glycogen. Freilich wird es den Physiologen schwer, sich von der Annahme, daß die Zuckerbildung in der Leber ein von dem Leben der Leberzellen unabhängiger, enzymatischer Prozeß ist, frei zu machen, wie z. B. die Arbeit von Noël Paton<sup>4)</sup> zeigt, welcher die Betheiligung von Enzymen an der Bildung von Zucker in der Leber bestreitet.

Für das Verständniß der Wirkung des Hefepresssaftes wäre ein eingehendes Studium der Spaltpilzgährungen, bei denen Zuckerarten oder noch einfachere Verbindungen zerlegt werden, sicherlich

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 127, 2086 (1899). — <sup>2)</sup> Ibid. 32, 2372 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid. 32, 2062 (1899). — <sup>4)</sup> The Journ. of Physiol. 24, 36 (1899).

aufserordentlich fördernd. Zur Zeit sind die Untersuchungen, welche nach dieser Richtung hin angestellt werden, äußerst spärlich. Gelegentlich wurden solche von O. Emmerling<sup>1)</sup> ausgeführt, der, ähnlich wie vor vielen Jahren Fitz, aus der Aepfelsäure durch den *Bacillus lactis aerogenes* Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure erhielt.

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1915 (1899).

---

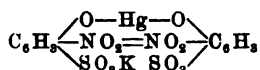
# Pharmaceutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Die Zahl der in dem Berichtsjahre neu eingeführten Arzneimittel ist, soweit wohlcharakterisirte chemische Verbindungen in Frage kommen, weit geringer als im Vorjahre. Zahlreicher sind die Gemische, bei welchen aber die Grenze zwischen Arzneimittel, Specialität und Geheimmittel oft schwer zu finden ist. Ebenso ist die Zahl der neu dargestellten diätetischen Nahrungsmittel, deren Darstellung sich die chemischen Fabriken mit Vorliebe zuwenden, eine sehr große.

Als neues Antisepticum bringt die Schweizer Firma Hoffmann, La Roche u. Comp. unter dem Namen Asterol ein Doppelsalz aus Ammoniumtartrat und phenolsulfonsaurem Quecksilber in den Verkehr, welches zum Ersatz von Sublimat bestimmt ist und sich von diesem durch die Eigenschaft unterscheidet, Eiweißlösungen nicht zu fällen und die Instrumente weniger anzugreifen. Es bildet ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver mit 17 Proc. Quecksilbergehalt<sup>1)</sup>. Mit dem Namen Egole bezeichnet Gautrelet<sup>2)</sup> die Quecksilbersalze bzw. Quecksilber-Kaliumsalze nitrirter Phenolsulfonsäuren, welche als Phenegol, Creosegol und Thymegol bezeichnet werden, je nachdem der Phenolcomponent Phenol, Creosol, Thymol ist. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, von neutraler Reaction und coaguliren ebenso wie Asterol Eiweiß nicht, fällen aber Toxine. Die Zusammensetzung des Phenegols entspricht der Formel:

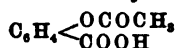


Mercuriol nennt Arvid Blomquist<sup>3)</sup> ein Aluminium-Magnesium-Amalgam, aus welchem sich durch Druck oder beim Reiben

<sup>1)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 229. — <sup>2)</sup> La Presse médicale 1899, Nr. 34. — <sup>3)</sup> Arch. f. Dermatol. u. Syphilis 1899, S. 1—32.

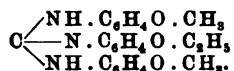
Quecksilber in feinen Tröpfchen ausscheidet. Mercuriol soll zu Pflastern und Salben Verwendung finden.

Als ein Ersatzmittel der Salicylsäure haben die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. Acetylsalicylsäure:



unter dem Namen Aspirin<sup>1)</sup> eingeführt. Dasselbe bildet weiße Kryställchen, die bei 135° schmelzen, und soll nach Dreser vor dem salicylsauren Natrium den Vorzug haben, daß es nicht, wie dieses, die Thätigkeit des Herzens verlangsamt, sondern dessen Arbeitsleistung steigert. Da es ferner den Magen unzersetzt passirt und erst im Darm eine allmähliche Zerlegung erleidet, so fallen beim Gebrauch desselben die lästigen Reizerscheinungen und Nebenwirkungen der Salicylsäure (Ohrensausen) fort.

Die Anästhesiewirkung des Cocains soll übertroffen werden durch das von der chemischen Fabrik von Heyden dargestellte Accoin. Dasselbe ist das Hydrochlorid des Diparaanisylmonophenetylguanidins<sup>2)</sup>:



Tropacocainum hydrochloricum empfehlen Dorn und Albrecht zur localen Anästhesie in der Zahnheilkunde, welches nach ihnen bessere Erfolge wie Cocain erzielt<sup>3)</sup>.

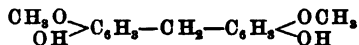
In gleicher Weise wie der Tannineiweißniederschlag in Tannalbin (Knoll) übergeführt wurde, ist von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation die Tanningelatinefällung in eine Tanocol genannte Verbindung übergeführt, welche nach Rosenheim<sup>3)</sup> vor dem Tannalbin den Vorzug größerer Magenresistenz besitzen soll. Es bildet ein schwach gelbliches, geschmack- und geruchloses Pulver.

Acetanilidsulfosaures Natrium dient als Antipyreticum. Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von sauren oder neutralen schwefligsauren Salzen der Alkalien auf Kern-Halogensubstitutionsproducte des Acetanilids bei höherer Temperatur. Ein mikrokrySTALLINISCHES, in Wasser leicht lösliches Pulver<sup>4)</sup>. Ebenso finden das methylacetanilidsulfosaure Natrium, sowie das phenacetinsulfosaure Natrium, welches in gleicher Weise hergestellt wird, als Antipyreticum Verwendung<sup>5)</sup>.

Mit dem Namen Guajiform und Kreosoform werden zwei Körper bezeichnet, welche durch Combination von Guajacol bezw. Kreosot mit Formaldehyd entstehen. Guajiform ist ein gelbes,

<sup>1)</sup> Apoth.-Ztg. 1899, S. 260. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 323. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 26; Chem.-Ztg. 1899, S. 751. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 170. — <sup>5)</sup> Ibid.

geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Spiritus und in den Lösungen der Aetzalkalien leicht löslich ist. Seiner Zusammensetzung nach ist es aufzufassen als ein Methylen-diguajacol:



Es enthält 95,38 Proc. Guajacol und findet Anwendung gegen die Tuberculose. Ebenso ist das Kreosoform ein Specificum gegen Tuberculose, dasselbe bildet ein grünlich-gelbes Pulver von ähnlichen Eigenschaften, wie Guajoform, und enthält 96 Proc. Kreosot.

Beide Präparate verbinden sich mit Tannin zu geschmack- und geruchlosen, nicht ätzenden Verbindungen, die als Tannoguaajoform und Tannokreosoform bezeichnet werden<sup>1)</sup>.

Die nahen Beziehungen, welche zwischen Hydrastinchlorhydrat und Cotarninchlorhydrat hinsichtlich ihrer Constitution obwalten, ließen M. Freund auch Aehnlichkeit in physiologischer Beziehung vermuthen. Thatsächlich hat sich diese Annahme bestätigt, und so ist das Cotarninchlorhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Cl}$ , als Stypticin unter die hämostatischen Medicamente aufgenommen worden. Freund<sup>2)</sup> giebt eine genaue Beschreibung des Salzes dieser Base, welches von E. Merck fabrikmäßig hergestellt wird.

In einem von Schütz und Voges dargestellten Serumpreparat, dem Susserin, welches die Höchster Farbwerke vertreiben, ist ein, wie es scheint, sehr werthvolles Mittel gegen Schweinerothlauf entdeckt worden. Eine einmalige subcutane Injection, welche hinter den Ohren oder an der Innenseite der Hinterschenkel beigebracht wird, soll für eine Immunisierungsdauer von einem Jahre ausreichen.

Unter den Nahrungsmitteln möchte ich die Fleischsäfte Puro, Carno und Toril erwähnen, welche alle in der Absicht dargestellt wurden, den Nährwerth des Liebig'schen Fleischextractes durch Zusatz von Eiweißstoffen zu erhöhen und durch Suppenkräuter dieselben schmackhafter zu machen. Einer neuen Classe von Präparaten gehören die Pflanzenextracte Bios und Carnos an, welche aus Hefe dargestellt werden, in großer Menge Eiweiß- und Extractivstoffe enthalten und wie die Fleischpräparate einen fleischextractähnlichen Geschmack besitzen. Bios ist durch künstliche Verdauung der Hefe hergestellt und enthält die Eiweißstoffe in Form von Peptonen und Albumosen. Carnos wird durch Digestion der durch Kochen zersprengten Hefezellen mit Malzkeimen erhalten. — Außerordentlich zahlreich sind die neuen festen Nährpräparate, welche Eiweiß bzw. Alkalialbuminate

<sup>1)</sup> Apoth.-Ztg. 1899, S. 727. — <sup>2)</sup> Pharm. Ztg. 1899, Nr. 50.

enthalten. Unter diesen sind besonders hervorzuheben Roborat und Globon, Plasmon, Nährstoff Heyden, Eulactol u. a. m., welche bestimmt sind, ältere Präparate Sanatogen, Nutrose etc. zu ersetzen.

Während sich die Herstellung dieser neuen Präparate fast ausschließlich in der chemischen Großindustrie vollzog, stand im Vordergrund der specifisch pharmaceutisch - wissenschaftlichen Thätigkeit des pharmaceutischen Laboratoriums nach wie vor die Prüfung der stark wirkenden Drogen und der aus diesen hergestellten Präparate, sowie der galenischen Präparate überhaupt und der Verbandstoffe insbesondere.

Einen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der wissenschaftlichen Prüfung galenischer Präparate gab H. Thoms<sup>1)</sup>. O. Linde<sup>2)</sup> verdanken wir eine umfangreiche Arbeit über die maßanalytische Bestimmung der Alkaloide, desgleichen eine vergleichende Untersuchung über einige neuere Alkaloidbestimmungsmethoden<sup>3)</sup>. J. Gadamer<sup>4)</sup> machte Mittheilungen über Caffeïnbestimmungen im Thee, Kaffee und Kola, E. Ewers<sup>5)</sup> gab eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der Granatrinde. Die quantitative Bestimmung des Santonins bearbeiteten J. Katz<sup>6)</sup> und K. Thaeter<sup>7)</sup>. Die chemische Analyse der Harze wurde von Karl Dieterich<sup>8)</sup> fortgesetzt, seine neuesten Untersuchungen beziehen sich auf Anime, Caraunaharz, Dammar, Mastix, Sandarak, Tacamahaca und Turpethharz. Unsere Kenntniß über das Colophonium bereicherte Rob. Henriques<sup>9)</sup>. Derselbe faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen in die folgenden Sätze zusammen: 1. Das Colophonium ist esterfrei. 2. Auch Säureanhydride sind in großer Menge nicht vorhanden, sondern lediglich unverseifbare Bestandtheile und freie Harzsäuren. 3. Die Harzsäuren lassen sich durch Petroläther in lösliche normale Säuren und in unlösliche Säuren vom Charakter der Lactonsäuren zerlegen. 4. Erstere geben lediglich eine Säurezahl (neben einer ganz unbedeutenden, auf unvollkommener Trennung beruhenden Aetherzahl), letztere neben der Säure eine recht hohe constante Aether- resp. Verseifungszahl.

Eine kritische Besprechung der zur Werthbestimmung medicinischer Seifen vorgeschlagenen Methoden verdanken wir C. Beyer<sup>10)</sup>.

Die zuerst von E. Dieterich angewandte gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Senföls im Senfmehl (Senfpapier) (Zersetzen des Senföls mit ammoniakalischer Silbernitrat-

<sup>1)</sup> Apoth.-Ztg. 1899, S. 232. — <sup>2)</sup> Arch. d. Pharmacie 1899, S. 172. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 392. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 58. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 49. — <sup>6)</sup> Ibid. 1899, S. 245. — <sup>7)</sup> Ibid. 1899, S. 626. — <sup>8)</sup> Pharm. Centralhalle 1899, S. 453. — <sup>9)</sup> Chem. Revue 1899, S. 106. — <sup>10)</sup> Apoth.-Ztg. 1899, S. 545.

lösung und Wägen des ausgeschiedenen Schwefelsilbers) hat J. Gadamer<sup>1)</sup> in sehr einfacher Weise in ein volumetrisches Verfahren verwandelt und zur Prüfung des Senföls und des daraus bereiteten Senfspiritus benutzt. Er macerirt eine abgewogene Menge des Oels bezw. des Senfspiritus in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit einem abgemessenen Volum  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung, und titirt den Ueberschuß an Silberlösung mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Rhodan-Kaliumlösung unter Benutzung von schwefelsaurer Eisenoxylösung als Indicator zurück. 1 Mol. Senföl entspricht 2 Mol. Silbernitrat, da die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS} + 3\text{NH}_3 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + \text{N}:\text{C.NHC}_2\text{H}_5 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$$

erfolgt.

In analoger Weise läßt Gadamer<sup>2)</sup> die Bestimmung des secundären Butylsenföls im Löffelkrautspiritus ausführen.

Das fette Oel des Rhizoms von *Aspidium filix mas* hat J. Katz<sup>3)</sup> einer Untersuchung unterworfen, welche die früheren Untersuchungen von Luck richtig stellte. Danach existiren die mit den Namen „Filixolinsäure“ und „Filosmensäure“ bezeichneten Säuren nicht, sondern besteht das Oel aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Oelsäure und Cerotinsäure neben sehr geringen Mengen Buttersäure.

Ein neues Reagens auf Alkaloide ist nach Mecke<sup>4)</sup> eine Auflösung von seleniger Säure in concentrirter Schwefelsäure (0,5:100), mit welcher viele Alkaloide, z. B. Apomorphin, Codein, Morphin, Papaverin, Veratrin, charakteristische Farbenreactionen geben. Des Weiteren wurde von Gabriel Bertrand<sup>5)</sup> die Silicowolframsäure als Reagens auf Alkaloide erkannt. Als solche oder in Form ihrer Alkalisalze ist dieselbe ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkaloide, mit denen sie gut definirte, vollkommen beständige Salze liefert, welche nach der allgemeinen Formel  $12\text{WoO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{Alkaloid} + n\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sind.

C. Günther<sup>6)</sup> fand in dem Cocainhydrochlorid des Handels eine neue Base, welche wahrscheinlich die Mac Lagan'sche Reaction bedingt. Dieselbe schmilzt bei 110 bis 111°, wirkt wie Cocain und giebt noch in der Verdünnung 1:2500 die Mac Lagan'sche Reaction. Sie besitzt die Zusammensetzung des Methylcocains:  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ , und ist als ein Aethylbenzoylconin, bei welchem die Aethylgruppe in der Carboxylgruppe steht, aufzufassen, also als ein Isomeres des Cocäthylins.

C. F. Böhringer<sup>7)</sup> konnte diese Base weder aus den Coca-

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1899, S. 310 u. 373. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 105. —

<sup>3)</sup> Ibid. 1898, S. 655. — <sup>4)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 351. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 128, 742—745. — <sup>6)</sup> Ber. d. pharm. Ges. 1899, Heft 2. — <sup>7)</sup> Pharm. Centralhalle 1899, S. 393.

blättern, noch aus den bei der Bereitung des Cocainhydrochlorids abfallenden Laugen isoliren, weshalb er die Existenz der neuen Base bezweifelt.

O. Linde<sup>1)</sup> hat die Frage, ob Hydrastin in dem Hydrastisrhizom und -fluidextract frei oder gebunden vorkommt, studirt und gefunden, daß in dem Hydrastisrhizom 1,25 bzw. 1,288 freies Hydrastin und 1,035 bzw. 2,31 gebundenes Hydrastin enthalten war. Von drei Fluidextracten enthielt 1. freies Hydrastin: a) 1,065, b) 1,62, c) 1,17 Proc.; 2. gebundenes Hydrastin: a) 0,855, b) 1,35, c) 1,185 Proc. Ein bestimmtes Verhältniß zwischen freiem und gebundenem Hydrastin existirt somit nicht.

Aus dem Samen von Delphinium Staphisagria hat Felix B. Ahrens<sup>2)</sup> außer dem Delphinin, Delphinoidin, Delphisin und Staphisagrin eine neue Base, das Staphisagroin,  $C_{70}OH_{24}NO_4$ , isolirt, welche unter Abgabe von Wasser in das Staphisagroidin,  $C_{70}H_{24}NO_4 - 2H_2O = C_{70}H_{20}NO_2$ , übergeht.

Beiträge zur Kenntniß des Samandarins und des Samandaridins, der Alkaloide des Salamandersecrets, lieferte Edurin S. Faust<sup>3)</sup>, während E. Schmidt<sup>4)</sup> seine Untersuchungen über die Alkaloide der Lupinensamen (der blauen Lupine und der perennirenden Lupine) fortsetzte. Unsere Kenntnisse über die Kressenöle und die ihnen zu Grunde liegenden Glucoside wurden durch eingehende und interessante Untersuchungen von Gadamer<sup>5)</sup> erweitert. Die refractometrische Untersuchung der ätherischen Oele behandelte in einer ausführlichen Abhandlung C. Hartwich<sup>6)</sup>. Auf die umfangreichen Untersuchungen sei an dieser Stelle nur verwiesen.

**Literatur.** Die ätherischen Oele. Von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann. Bearbeitet im Auftrage der Firma Schimmel u. Co. in Leipzig. Verlag von J. Springer, Berlin.

Hager's Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Herausgegeben von B. Fischer u. C. Hartwich. Springers Verlag, Berlin.

---

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1898, S. 696. — <sup>2)</sup> Berl. Ber. 1899, S. 1581. —

<sup>3)</sup> Amer. Journ. of Pharm. 1898, Nr. 11; Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 1899, S. 84. — <sup>4)</sup> Arch. d. Pharm. 1899, S. 566. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899 S. 507. —

<sup>6)</sup> Apoth.-Ztg. 1899, S. 584.



# Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von  
**Heinr. Beckurts.**

---

In dem Berichtsjahre ist das zweite Heft<sup>1)</sup> der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich“ erschienen, welches Mehl und Brot, Gewürze, Essig, Zucker, Zuckerwaaren, Fruchtsäfte und Gelées einschließlic des Obstkrautes, der Marmeladen, Pasten und Limonaden, Gemüse und Fruchtdauerconserven, Honig, Branntwein und Liköre, künstliche Süßstoffe und Wasser behandelt.

Unter dem 27. Mai 1899 sind von der preussischen Regierung neue Grundsätze über den Verkehr mit Milch bekannt gegeben, aus welchen hier nur die folgenden hauptsächlichsten Bestimmungen aufgeführt werden sollen:

Als Vollmilch ist eine nach dem Melken in keiner Weise entrahmte oder sonst veränderte Milch zu erachten, welche mindestens ein specifisches Gewicht von 1,028 und einen Fettgehalt von 2,7 Proc. hat.

Halbmilch, welche durch Mischen von voller mit entrahmter Milch oder durch theilweise bewirktes Entrahmen hergestellt wird, soll mindestens ein specifisches Gewicht von 1,030 und einen Fettgehalt von 1,5 Proc. haben.

Magermilch, durch Abrahmen des durch längeres Stehen ausgeschiedenen Rahmes oder mittelst Centrifugen entrahmte Vollmilch soll ein specifisches Gewicht von 1,032 und einen Fettgehalt von mindestens 0,15 Proc. haben.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in Milch benutzte man bisher, aber mit relativ schlechtem Erfolge, das Verfahren von Stutzer. An dessen Stelle empfiehlt jetzt R. Eichloff<sup>2)</sup> die folgende Methode: In einem Becherglase werden auf einer gewöhnlichen Wage 300 g Milch bis auf ganze Gramm genau abgewogen und damit acht Reagensgläser von starkem Glase, 15 cm Länge und 1,5 cm Weite so gefüllt, daß sie etwa einen Finger

---

<sup>1)</sup> S. dieses Jahrbuch 1896, S. 236. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genufsm. 1898, S. 678.

breit vom oberen Rande leer bleiben. Den Rest aus dem Becherglase spült man mit der Spritzflasche in die Reagensgläschen, so daß sie alle bis zum Rande gefüllt sind. Darauf bringt man die Gläschen in die Hülsen der zum Flensburger Milchprüfer gehörigen Centrifuge und schleudert fünf Minuten bei einer Geschwindigkeit von 30 Kurbelumdrehungen in der Minute, wobei die Trommel 2000 Touren in der Minute macht, aus. Hierbei hat sich der ganze Schmutz der Milch zu Boden gesetzt, man spritzt nun die etwa 0,5 cm starke Rahmschicht heraus, hebert die Milch ab, bringt sämtliche Milchreste, nachdem man den Schmutz aufgerührt hat, in ein Röhrchen, centrifugirt wie vorher und filtrirt unter Anwendung einer Saugpumpe durch ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Asbeströhrchen die Schmutzstoffe ab.

G. Fascetti<sup>1)</sup> hat den Einfluß des Lichtes auf das Sauerwerden der Milch studirt, indem er mittelst Titration das Sauerwerden gleicher Milchproben in verschiedenen gefärbten Gläsern beobachtete. Er fand, daß die verschiedene Farbe der Beleuchtung sogar nie ohne Einfluß auf die gewöhnlichen Milchsorten ist, dagegen das gefärbte Licht ein stärkeres Sauerwerden der pasteurisirten Milch als gewöhnliches Licht hervorruft.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch giebt A. Bonnema<sup>2)</sup> folgendes leicht auszuführendes Verfahren an. In eine Arzneiflasche von 100 g Inhalt giebt man 10 ccm Milch, fügt 4 ccm Kalilauge (20:100) hinzu, schüttelt einen Augenblick und versetzt mit 25 ccm Aether. Nunmehr schüttelt man fünf Minuten, stellt das Glas geschlossen einige Zeit in kaltes Wasser, fügt 2 g Traganth hinzu und schüttelt abermals gründlich. Darauf hebt man 10 ccm der ätherischen Lösung ab, verdampft diese und trocknet den Rückstand bis zur Gewichtsconstanz. Die gefundene Zahl  $\times 25$  ist gleich Fett in 100 ccm Milch. Nahm<sup>3)</sup> berichtet über Massenuntersuchungen von Milch auf Fett, wobei er sich einer Methode bediente, welche im Wesentlichen darauf beruhte, daß mittelst einer Fuselöl enthaltenden Lauge das Fett durch Erwärmen und Schütteln aus der Milch im öligen Zustande abgeschieden wird. Die Resultate sollen höchstens um 0,05 Proc. von den durch Gewichtsanalyse erhaltenen abweichen.

Entgegen den Angaben von Petri, Homann, Morgenroth und Obermüller, wonach die Butter Tuberkelbacillen fast regelmäßig enthält (s. dieses Jahrbuch 1898, S. 271), konnte Lydia Rabinowitsch<sup>4)</sup> in der Marktbutter solche nicht nachweisen. Es ist die Annahme wohl richtig, daß die ersten Forscher Butter aus Molkereien untersuchten, in welchem Falle sich die

<sup>1)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 31, 578 (1899). — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 541.  
— <sup>3)</sup> Milch-Ztg. 1899, S. 5—6. — <sup>4)</sup> D. med. Wochenschr. 1899, S. 6.

Vermuthung bestätigen würde, daß in Molkereibutter in Folge gleichzeitigen Verarbeitens der Milch von vielen Kühen auch die Verbreitung der Bacillen eine leichtere ist, und diese daher sich in solcher auch häufiger finden, während sie bei Butter von einzelnen Kühen oder kleineren landwirthschaftlichen Betrieben seltener oder gar nicht gefunden wird. Morgenroth<sup>1)</sup> hat auch in Margarine Tuberkelbacillen, welche wohl von der zum Durchkneten benutzten Milch herrühren, gefunden.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen äußert sich B. Marling<sup>2)</sup> über die Grenzen des Wassergehaltes in der Butter. Danach ist jede Butter, welche mehr als 20 Proc. Wasser enthält, entweder äußerst nachlässig bereitet oder absichtlich verfälscht. Handelsgerechte Streichbutter darf in der Regel nicht mehr als 16 Proc. Wasser enthalten, Butter, welche zwischen 16 und 20 Proc. Wasser enthält, ist nach Maßgabe ihres Fettgehaltes als mehr oder weniger minderwerthige Koch- oder Backbutter anzusehen und zu bewerthen. Im milchwirthschaftlichen Verein hielt man nach einem Referate von Weigmann über die Frage der gesetzlichen Regelung des Wassergehaltes der Butter 18 Proc. Wasser für zulässig.

Der Verband öffentlicher Chemiker Deutschlands hat zur Auslegung des Margarinegesetzes Stellung genommen und die folgenden Beschlüsse gefaßt<sup>3)</sup>:

1. Zusatz geringer Mengen unschädlicher Farbstoffe zur Butter wie zu anderen Thier- und Pflanzenfetten kann nicht als eine Fälschung betrachtet werden, falls die Absicht einer Täuschung nicht vorhanden oder nicht nachweisbar ist.

2. Von Natur oder durch Zusatz eines Farbstoffes gelb gefärbte Fette können allein dieser Färbung wegen niemals als dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden.

3. Thier- oder Pflanzenfette können allein ihrer Färbung wegen niemals als dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden.

Die Baudouin'sche Reaction auf Sesamöl ist auch in dem Berichtsjahre Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, welche ihren Werth aber noch immer nicht in unzweifelhaftem Lichte erscheinen lassen. Bemerkenswerth ist, daß zur Bestätigung und Ergänzung der Furfurolreaction, ja selbst zum völligen Ersatz derselben die von Soltsien seiner Zeit angegebene Reaction mittelst Zinnchlorür empfohlen wird. Soltsien<sup>4)</sup> verwahrt sich gegen die von Kerp ausgesprochene Behauptung, daß die von ihm empfohlene Reaction mit Zinnchlorür nicht so empfindlich sei, wie

---

<sup>1)</sup> Hygien. Rundsch. 1899, S. 481. — <sup>2)</sup> Deutsche Landw.-Ztg. 1899, S. 45.  
— <sup>3)</sup> Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, Nr. 14. — <sup>4)</sup> Pharm. Ztg. 1899, Nr. 100.

die Baudouin'sche Reaction, wobei er Fälle aus der Praxis erwähnt, in denen die Baudouin'sche Reaction nur schwach und undeutlich, die Reaction mit Zinnchlorür aber ganz deutlich erhalten wurde. Kerp<sup>1)</sup> verdanken wir eine sehr eingehende Arbeit über die Baudouin'sche Reaction, deren Empfindlichkeitsgrenze von demselben auch festgestellt wurde. Und zwar ist nach Kerp die kleinste Menge Sesamöl, welche die Baudouin'sche Reaction giebt, 0,0025 bis 0,005 g, so daß es möglich ist, noch bis zu 0,2 Proc. Sesamöl in der Butter nachweisen zu können.

Weit empfindlicher als die Becchi'sche Reaction zum Nachweise von Baumwollensamenöl soll die von Halphen<sup>2)</sup> vorgeschlagene Reaction sein: Erwärmen mit schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol, wobei Rothfärbung auftritt. Nach P. Soltsien<sup>3)</sup> tritt die Reaction auch ohne Amylalkohol ein. Soltsien erhitzt 10 g Fett mit 2 g einer 1 proc. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten Reagensglase mit Kork und weitem, oben zu einer Kugel aufgeblasenen Steigerrohr etwa 15 Minuten im siedenden Wasserbade. Die Färbung ist roth mit einem Stich ins Gelbliche, in starker Verdünnung orange. Alter und Ranzigkeit der Fettprobe beeinflussen die Reaction nicht.

In farblosen und hellen Oelen ist 1 Proc. Baumwollensamenöl noch sicher nachzuweisen, in gefärbten Oelen 2 bis 5 Proc. desselben. Auch auf 200° erhitztes Baumwollensamenöl giebt die Reaction noch, welche seither bei keinem anderen Fette erhalten wurde. Dagegen giebt ein Cottonöl, welches auf 250° erhitzt wird, die Reaction nicht mehr, wie Holde und Pelgry<sup>4)</sup> angeben und Soltsien<sup>5)</sup> bestätigt. Nach Strzyzowsky<sup>6)</sup> können noch 3 Proc. Baumwollensamenöl in Fettgemischen mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden.

Entgegen der im vorjährigen Berichte erwähnten Denkschrift des Kaiserlichen Gesundheitsamtes bez. Färbens der Wurst, des Hack- und Schabefleisches, welche den Zusatz von Conservierungsmitteln mißbilligt, wird in einer Arbeit von R. Kayser<sup>7)</sup> mit Entschiedenheit für die Zulässigkeit des Zusatzes solcher eingetreten. Nach K. Kisskalt<sup>8)</sup> beruht die Wirkung der schweflig-sauren Salze auf den Blutfarbstoff auf der Conservirung des Oxyhämoglobins. Die Behandlung mit schwefliger Säure beeinträchtigt die Reduction desselben. Nach demselben Verfasser kann man die carminrothe Farbe, welche Rindfleisch bisweilen beim Kochen

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 15, Heft 2 (1899). — <sup>2)</sup> S. dieses Jahrbuch 1898, S. 403. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 106. — <sup>4)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 62 u. 94. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 135. — <sup>6)</sup> Pharm. Post 1899, Nr. 53. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, Nr. 20. — <sup>8)</sup> Arch. f. Hygiene 1899, S. 11.

annimmt, durch Zusatz ganz geringer Nitritmengen hervorgerufen. Die Thatsache, daß Fleisch in alter — einen Tag alter — Bouillon gekocht, häufig roth wird, erklärt sich aus dem geringen Nitritgehalt solcher Bouillon. In Hackfleisch wurden an verschiedenen Orten bis zu 0,74 Proc. Schwefeldioxyd in Form von saurem schwefligsaurem Salz gefunden.

Experimentelle Untersuchungen über das Conserviren von Fleisch und Fisch mit Salzen stellte Alfred Pettersson<sup>1)</sup> an. Seine Untersuchungen erstreckten sich namentlich auf die Frage, ob in eingesalzenen Nahrungsmitteln jede Vegetation von Mikroorganismen verhindert wird, wobei gefunden wurde, daß in allen Proben bis 15 Proc. Kochsalz immer binnen Kurzem ein ausgiebiges Bacterienwachsthum stattfand; erst bei einem Gehalte von 20 Proc. Kochsalz war eine befriedigende Hemmung des Wachsthums derselben zu bemerken. Verfasser folgert daraus, daß auch in den Handelsconserven mit einem Kochsalzgehalt von 15 Proc. und darunter, z. B. in Anchovis, Matjeshäring etc., eine reichliche Vegetation von Mikroorganismen stattfindet, und letztere bei dem Entstehen des specifischen Geschmacks und Geruchs, der Consistenz und der Farbe eine bestimmende Rolle spielen. Auch die Anwesenheit von Trimethylamin in der Häringelake glaubt Pettersson auf die Wirksamkeit von Mikroorganismen zurückführen zu müssen.

Ueber das Färben und die Zusammensetzung der Rohwurstwaaren des Handels mit Berücksichtigung der Färbung des Hackfleisches veröffentlichten A. Juckenack und B. Sendtner<sup>2)</sup> eine umfangreiche Arbeit.

Der Nachweis von Pferdefleisch in Wurst wird bekanntlich nach Bräutigam und Edelman durch den Nachweis von Glycogen geführt. Aber schon geringe Mengen Stärke erschweren denselben außerordentlich, auch bei Anwendung der Bastien'schen Modification<sup>3)</sup> des Bräutigam'schen Verfahrens, welches darauf beruht, daß man die fein gehackte Wurst mit Wasser auskocht, das Filtrat eindampft und mit Jodjodkalium prüft, wobei violettrothe Färbung Glycogen anzeigt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärke in der Wurst wird vor dem Filtriren der Flüssigkeit 1 bis 2 Vol. Essigsäure hinzugefügt und dann erst mit Jodjodkalium versetzt. Ueberhaupt genügt der qualitative Nachweis von Glycogen nicht, um Pferdefleisch mit Sicherheit in Wurst nachzuweisen, da, wie erst kürzlich G. Breustedt<sup>4)</sup> wiederum nachgewiesen hat, auch Rindfleisch kleinere Mengen von Glycogen

---

<sup>1)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 915. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Untersuch. v. Nahrungs- u. Genußmitteln 1899, S. 177. — <sup>3)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 540. — <sup>4)</sup> Arch. d. Pharm. 1899, S. 637.

enthält. Die quantitative Bestimmung des Glykogens ist deshalb zur Erkennung einer Verfälschung von Wurst mit Pferdefleisch unbedingt erforderlich, führt aber auch nicht immer zu einem positiven Resultate, einmal weil die Stärke des vorhandenen Gewürzes Täuschungen veranlaßt und alle Trennungsmethoden des Glykogens von Stärke unsicher sind, sodann weil, wie Breustedt nachgewiesen hat, der Gehalt des Pferdefleisches an Glykogen in der Wurst in Folge des Räucherns und bei längerer Aufbewahrung in erheblichem Umfange zurückgeht.

Bekanntlich werden zum Conserviren des Aromas von geröstetem Kaffee die verschiedensten Mittel angewandt, von denen das Rösten des Kaffees unter Zusatz von Zucker das gebräuchlichste ist, wodurch aber unter Umständen eine nicht unwesentliche Gewichtsvermehrung eintritt. Neuerdings wird eine Harzglasur, die nach F. F. Hanausek<sup>1)</sup> aus Colophonium und Schellack besteht, angewendet. Der Zusatz derselben erfolgt erst nach dem Rösten, mithin kann ein Aromaverlust beim Rösten dadurch nicht verhindert werden. Wohl aber soll diese Harzglasur ganz merklich das Aroma beim Lagern erhalten, die Hygroskopicität, aber auch die Extractionsfähigkeit um 1,1 Proc. mindern; dabei das Gewicht nur um 0,5 bis 0,6 Proc. vermehren.

Gegen die Verschlechterung der Gewürze und den hohen Aschengehalt derselben spricht sich sehr energisch F. F. Hanausek<sup>2)</sup> aus, nachdem kurz vorher Rau in einer Arbeit über den Aschengehalt der Gewürze für eine recht ausgiebige Erhöhung der Aschengehalte eingetreten war. Nach Hanausek bekommt man z. B. Pfefferkörner niemals mit mehr als 3 höchstens 4 Proc. Aschengehalt, Pfefferkörner mit 6 bis 7 Proc. Asche giebt es nicht, und wenn solche Mengen ein Pfefferpulver enthält, dann ist eben neben dem Pfeffer ein entsprechendes Quantum „Nichtpfeffer“ vorhanden. Den Ausführungen Hanausek's stimmt F. Dietze<sup>3)</sup> zu und plaidirt dafür z. B. für weißen Pfeffer 3 bis 4 Proc., für schwarzen Pfeffer, Zimmt und Piment 5 Proc., für Nelken 6 Proc. als höchsten zulässigen Aschengehalt festzustellen. Forster<sup>4)</sup> macht darauf aufmerksam, daß der Aschengehalt nicht auf die lufttrockenen Gewürze, sondern auf Trockensubstanz zu beziehen sei, und daß in den Aufbewahrungskästen mit gemahlene Gewürzen die Sandpartikelchen zu Boden sinken, wodurch bedingt wird, daß Proben, aus verschiedenen Höhenlagen eines Kastens entnommen, einen verschiedenen Aschengehalt haben. Eine sehr ausführliche Monographie über Geschichte, Pflege, Verbreitung,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Untersuch. v. Nahrungs- u. Genussmitteln 1899, S. 275. —

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1898, S. 975. — <sup>3)</sup> Pharm. Ztg. 1898, S. 933. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, S. 626.

Cultur, Erntebereitung, Handelssorten des Ingwers, Anatomie des Rhizoms, Ingwerpulver, Ingwersatz und Ingwerfälschungen, welche sich ähnlichen Arbeiten über Macis, Vanille etc. von W. Busse anschließt, verdanken wir J. Buchwald<sup>1)</sup>.

Nach einem Vortrage von Lenz über die Beurtheilung von Cognac wurde in der Hauptversammlung des Verbandes öffentlicher Chemiker Deutschlands in Wiesbaden folgende Resolution angenommen:

„Die Versammlung erkennt an, daß die Furfurolreaction keinen Maßstab für die Beurtheilung gewährt, ob ein Weindestillat vorliegt oder nicht. Sie erkennt weiter an, daß man jetzt noch außer Stande ist, auf Grund der chemischen Analyse anzugeben, ob ein Cognac ein echtes Weindestillat ist oder nicht. Diese Resolution ist in dem Sinne aufzufassen, daß wir zur Zeit nicht in der Lage sind, auf Grund der chemischen Analyse positiv auszusprechen, daß ein Cognac echtes Weindestillat ist. Dagegen kann die chemische Analyse wenigstens in gewissen Fällen Anhaltspunkte gewähren, auf Grund deren man bestimmt erklären kann, daß ein Cognac kein echtes Weindestillat sei.“

Die Abänderung des Weingesetzes in Deutschland ist im Berichtsjahre dadurch in Vorbereitung getreten, daß eine im Kaiserlichen Gesundheitsamte zusammengetretene Versammlung von Sachverständigen eine solche für dringend erwünscht gehalten hat. Es soll u. a. dem Bundesrathe die Befugniss ertheilt werden, die Liste der verbotenen Zusätze zu erweitern, oder falls dies undurchführbar sein sollte, nur die erlaubten Zusätze zu bezeichnen. Die Weinverbesserung durch Zusatz von Zucker und Wasser soll strenger als bisher beurtheilt werden. Dagegen soll der chemischen Untersuchung nur der Rang eines zwar wichtigen, aber nicht allein ausschlaggebenden Beweismittels zukommen, während es dem Richter überlassen bleiben soll, das Urtheil auf Grund des Indicienbeweises und freier Würdigung des Sachverständigen-Urtheils zu fällen. Die gewerbsmäßige Herstellung der in §. 4 des Weingesetzes angeführten Arten von Kunstwein, bezw. Weinverfälschungen unter Ergänzung der in demselben Paragraphen enthaltenen Aufzählung durch Rosinen- und Mostextract, sowie durch die übermäßig gallisirten Weine soll ebenso wie die Verwendung von Essenzen verboten werden. Auch das Feilhalten und der Verkauf von Stoffen, deren Anwendung bei der Weinbereitung verboten ist, besonders auch von Rosinen, Weinhefen und Trestern, zum Zwecke der Weinbereitung, soll untersagt werden.

Für den Begriff „Wein“ ist in dem Entwurf zum neuen Weingesetz folgende Definition gegeben worden:

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1899, S. 229.

„Wein im Sinne des Gesetzes ist das durch alkoholische Gährung aus dem Saft der Trauben mittelst solcher Verfahren oder Zusätze hergestellte Getränk, welche als eine Verfälschung oder Nachahmung nicht anzusehen sind.“

Ueber die Grenzen des zulässigen Gehaltes an schwefliger Säure im Wein stellte E. Ludwig<sup>1)</sup> eine Reihe von Gutachten zusammen, die vom österreichischen Ackerbauministerium von Versuchsstationen über die Frage verlangt wurden, ob und in wie fern es nothwendig wäre, bei der Beurtheilung der Weine den Gehalt an schwefliger Säure vom hygienischen Standpunkte in Betracht zu ziehen. Nach einem von der medicinischen Facultät in Wien eingeholten Gutachten muß zwischen freier und an Aldehyd gebundener schwefliger Säure unterschieden werden. Die zulässige Grenze an freier schwefliger Säure wird zu 8 mg Schwefeldioxyd im Liter festzusetzen sein; Medicinalweine sollen völlig frei von schwefliger Säure sein. In Bezug auf die an Aldehyd gebundene schweflige Säure wird vorgeschlagen, nur solche Weine zum Consum zuzulassen, welche nicht über 200 mg an Aldehyd gebundenes Schwefeldioxyd im Liter enthalten.

**Literatur.** Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen von Dr. Fritz Elsner. 7. Aufl. L. Voss, Hamburg u. Leipzig, 1900.

Anleitung zur Probenahme von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen zum Zwecke der chemischen und mikroskopischen Untersuchung. Bearbeitet von Prof. G. Rupp. F. Gutsch, Karlsruhe, 1899.

Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie von Prof. Dr. H. Thoms. Mit einem Anhang: Botan.-mikrosk. Theil von Dr. E. Gilg. S. Hirzel, Leipzig, 1899.

---

<sup>1)</sup> Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 33.



# Agricaulturchemie.

Von

**M. Märcker und W. Naumann.**

---

## Atmosphäre und Wasser.

Das Jahr 1899 hat für die hauptsächlichsten Feldfrüchte im Allgemeinen befriedigende Ernten geliefert, wobei allerdings zu bemerken ist, daß der Erntesegeu sich auf die verschiedenen Gebiete des Deutschen Reiches keineswegs gleichmäßig vertheilte. Die Witterung war im Frühjahr und Vorsommer fast überall günstig, in den Sommermonaten dagegen fielen manchen Orts zahlreiche schwere Gewitterregen, die in den günstiger situirten Gegenden den größten Theil des Getreides zum Lagern brachten, so daß hier der Ausfall der Getreideernte nach Qualität und Quantität höchst unbefriedigend war. Ende Juli, den ganzen August und das erste Drittel des Septembers hindurch herrschte anhaltende Trockenheit und der ganze Rest des Jahres litt unter dem Mangel an Niederschlägen<sup>1)</sup>. — Ob man wohl jemals die geheimnißvollen Naturereignisse mit Sicherheit wird vorher bestimmen können? Meinardus<sup>2)</sup> ist der festen Hoffnung, die Wettervoraussage auf längere Zeit ermöglichen zu können, denn die Jahrzehnte, die seit der Dienstbarmachung des elektrischen Stromes für die ausübende Wetterkunde verfloßen sind, haben die Erkenntniß gezeitigt, daß ein weiterer Fortschritt auf diesem Gebiete theils durch Anlage von Gipfelstationen und durch Ballonfahrten, theils durch eine abermalige Erweiterung des Gesichtskreises, und zwar nach Westen hin, von wo uns die Witterungssysteme zuwandern, zu erwarten ist. Man ist zwar jetzt schon im Stande, Wetterkarten herauszugeben, wodurch herannahende Sturmcentren rechtzeitig gemeldet werden können, doch wird man aus einer Wetterkarte immer nur die Witterung für die allernächste Zeit vorausbestimmen können,

---

<sup>1)</sup> Milch-Ztg. 1 (1900). — <sup>2)</sup> Mitth. d. deutschen Landw.-Ges., Stück 10 (1899).

niemals aber auf längere Zeit. Zu einer Prognose für Wochen und Monate, vorausgesetzt, daß sie möglich ist, bedarf es naturgemäß einer breiteren Grundlage, als sie die Wetterlage in einem gegebenen Zeitpunkt bietet. Da nun das Klima und die Witterung Europas in hohem Grade durch den Golfstrom beeinflusst werden, erhebt sich die Frage, ob der Golfstrom vielleicht Temperaturschwankungen erleidet, die sich in dem wechselnden Charakter der mitteleuropäischen Winter wiederspiegeln. Der Schwede Pettersson hat durch Beobachtungen und durch Messungen der Golfstromwärme gefunden, daß die Abweichungen derselben mit den Abweichungen der Lufttemperatur im mittleren Schweden denselben Sinn haben. Auf diese Beobachtungen fußend, versuchte Meinardus durch Beobachtungen und Messungen der Lufttemperaturen von Christiansund an der norwegischen Küste einen Zusammenhang mit den Temperaturen Mitteleuropas aufzufinden. Aus seinen Versuchen lassen sich folgende Beziehungen erkennen:

1. Die zu einem Mittelwerthe zusammengefaßte November- und Decembertemperatur Christiansunds zeigt von Jahr zu Jahr Schwankungen, die sich im ersten Viertel des darauf folgenden Jahres in Norddeutschland gleichsinnig wiederholen. Ist also der Doppelmonat November-December in Christiansund z. B. zu warm, so wird bei uns das Temperaturmittel der drei ersten Monate des Jahres zu warm werden.

2. Bestimmt man die Temperatur des Vierteljahres November bis Januar (des Vorwinters) in Christiansund, so zeigt auch diese eine Abweichung vom Mittelwerthe, die sich erst in den Monaten Februar bis März und März bis April bei uns einstellt. Man kann also z. B. aus einem kalten Vorwinter in Christiansund auf einen kalten Nachwinter und ein kaltes Frühjahr in Deutschland schließen.

Diese beiden Regeln sind aus einer fast 40 jährigen Beobachtungsreihe abgeleitet und haben in dieser Zeit nur einige wenige Ausnahmen erlebt, so daß sie mit großer Sicherheit für eine Wettersvoraussage verwandt werden können. Der ursächliche Zusammenhang zwischen den hier besprochenen Erscheinungen ist uns noch verborgen. Nur soviel wissen wir, daß die Strömungs- und Temperaturverhältnisse des Atlantischen Oceans einen entscheidenden Einfluß auf die Witterung unseres Erdtheils ausüben.

Ueber die Vertheilung von Sonnenschein und Regen in Europa giebt uns die Zeitschrift „Die Natur“ Aufschluß. Danach ist das sonnigste Land Europas „Spanien“ mit ca. 3000 Stunden Sonnenschein, darauf folgen Italien, Deutschland, England. Großbritannien ist das regenreichste Gebiet Europas, da die jährliche Regenmenge im schottischen Hochlande 8890 und im englischen

Tieflande 6000 mm beträgt. In England giebt es in einem Jahre nicht weniger als 178 Regentage<sup>1)</sup>).

Um die Auffindung und Untersuchung chemischer Elemente und Verbindungen in der Atmosphäre hat sich besonders A. Gautier<sup>2)</sup> verdient gemacht. Boussingault hatte schon früher darauf hingewiesen, daß sich in der Luft kleine Mengen brennbarer kohlenstoffhaltiger Gase befanden. Gautier bestätigte dies, fand aber außerdem freien Wasserstoff als regelmäßigen Bestandtheil der Atmosphäre (11 bis 18 ccm in 100 Liter)<sup>3)</sup>. Aus einer anderen Arbeit Gautier's<sup>4)</sup> ist zu ersehen, daß Jod weder in gasförmigem noch in löslichem Zustande in der Luft vorkommt, dagegen in minimalen Mengen in fester, und in Wasser unlöslicher Form gefunden wurde (vermuthlich als Bestandtheil von Algen, Flechten, Schizophyten oder Sporen). Ferner arbeitete Gautier über die Erkennung und Bestimmung von Kohlenoxyd bei Gegenwart von Spuren von Kohlenwasserstoffen in der Luft. — Er bestimmte<sup>5)</sup> den Salzgehalt in Seeluft und konnte 0,022 g Salz im Cubikmeter Luft finden. Diese geringe Menge stellt trotzdem den Maximalgehalt der Luft an Kochsalz bei 15° dar. — Von Ramsay und Travers wurden noch drei neue Gase und zwar Krypton, Neon und Metargon als Bestandtheile der Luft aufgefunden und beschrieben.

Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Geschlechtsbildung der Pflanzen hat Marion-Hollard<sup>6)</sup> interessante Studien angestellt, deren Resultate vielleicht mit der Zeit eine große praktische Bedeutung erlangen werden. Er hat eine bestimmte Pflanzengattung in genau abgemessenen, gleich großen Quadraten angebaut, die je zu zweien denselben Licht- und Feuchtigkeitsverhältnissen, dagegen verschiedenen Wärmegraden ausgesetzt wurden. Nach einiger Zeit wurden die in jedem Quadrat entstandenen weiblichen Blüten genau gezählt und es stellte sich heraus, daß bei gleichen Licht- und Feuchtigkeitsverhältnissen der größeren Wärme eine größere Anzahl weiblicher Blüten entspricht.

Die Calamität der Industrie-Abwässer ist noch nicht gehoben<sup>7)</sup>. Für die Beseitigung der überhaupt durch Fällungsmittel fällbaren Verunreinigungen sind befriedigende Verfahren schon seit längerer Zeit in Gebrauch, deren Anwendung durch die in Folge der Entwicklung der Industrie erfolgte Verbilligung der nothwendigen Reagentien ermöglicht wurde. Für die Beseitigung organischer, insbesondere der gährungs- und fäulnisfähigen Verunreinigungen der Abwässer vieler großer Industrien, z. B. der Zuckerfabriken,

<sup>1)</sup> Deutsche landw. Wochenschr., Heft 19, Beilage 57. — <sup>2)</sup> Naturw. Rundsch. 14, 8 (nach Compt. rend. 127, 693). — <sup>3)</sup> Vergl. dieses Jahrb. 8, 67. — <sup>4)</sup> Naturw. Rundsch. 14, 255 (nach Compt. rend. 128, 643). — <sup>5)</sup> Deutsche landw. Wochenschr. 1900, Heft 3. — <sup>6)</sup> Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 39. — <sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 5, 32 (1900).

ist als radicalstes und zugleich unter bestimmten Umständen auch als wirthschaftlich rentables Mittel nur die Berieselung angesehen worden. Das Abwässer-Reinigungsverfahren von Proskowetz ist als ein wesentlicher Fortschritt zu bezeichnen. Hierbei wird die chemische Reinigung mit einer eigenthümlich gestalteten Berieselung verbunden, wobei der atmosphärische Sauerstoff in innige Berührung mit den alkalischen Abwässern kommt. Das Verfahren dürfte nicht nur der Zuckerindustrie, sondern auch anderen Industrien mit ähnlich zusammengesetzten Abwässern gute Dienste leisten. Doch glaubt Scheller, daß die Empfehlungen der Verfahren von Proskowetz und Heinhold mit Vorsicht aufzunehmen seien, um so mehr, als die Anlagen kostspielig sind und genügende Erfahrungen noch nicht vorliegen. — Ueber einige neuere Abwässer-Reinigungsmethoden, insbesondere über das Degener-Rothe'sche Kohlenbreiverfahren, sind die Urtheile noch sehr aus einander gehend; während Proskowetz und Elsner es sehr günstig beurtheilen, ist das Urtheil von Vogel weniger günstig<sup>1)</sup>. Nach König hat der Verein für Zuckerindustrie die Regierung um amtliche Prüfung der neuen Verfahren unter Zuziehung von Sachverständigen aus Kreisen der Industrie ersucht.

### Boden.

Durch das Stürzen des Ackers wird unter anderem auch eine Durchlüftung des Bodens bewirkt<sup>2)</sup>. Für die Fruchtbarkeitsverhältnisse des Bodens ist dies von großer Bedeutung, da bekanntlich die Entwicklung der unterirdischen Organe der höheren Gewächse, sowie der dem Erdreich anvertrauten Samen und Früchte, gleichergestalt wie die Thätigkeit der bei der Zersetzung der organischen Bodenbestandtheile beteiligten niederen Organismen von den disponiblen Luft- resp. Sauerstoffmengen in hohem Grade abhängig ist. Im Allgemeinen muß also das Bestreben darauf gerichtet sein, den Zutritt der atmosphärischen Luft zur Ackererde in möglichst vollkommener Weise herbeizuführen. Die Durchlüftbarkeit des Bodens wird in einem außerordentlichen Grade von dem Korndurchmesser beherrscht und zwar in der Weise, daß dieselbe mit der Größe der Bodenelemente zu- und abnimmt, mit der Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes wird die Durchlüftung des Bodens in gleichem Maße vermindert. Besonders werden die thon- und humusreichen, die an Colloidsubstanzen reichen Böden schon bei einem Wassergehalt für Luft undurchlässig, welcher mehr oder weniger tief unter dem Sättigungspunkt liegt. Da im

<sup>1)</sup> Dunbar: Zur Frage über die Natur und Anwendbarkeit des biologischen Abwässer-Reinigungsverfahrens, insbesondere des Oxydationsverfahrens siehe: Deutsche Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 31, Heft 4 (1899). — <sup>2)</sup> Wollny in Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 379.

Krümelmzustande die Ackererde bedeutend durchlässiger für Luft ist als bei pulverförmiger Beschaffenheit, ist die Herstellung der Krümelstructur an erster Stelle ins Auge zu fassen. Für die Ausnützung der Düngung ist die Durchlüftbarkeit des Bodens insofern von Belang, als der Zerfall der organischen Stoffe in dem Stalldünger in hervorragender Weise von derselben beherrscht wird.

Für den Fall, daß der Boden von Hause aus oder in Folge der mechanischen Bearbeitung, resp. der Wirkungen des Winterfrostes der Luft in einer solchen Weise zugänglich sein sollte, daß ein mit einem Verluste an Nährstoffen (durch Auswaschung bezw. Verflüchtigung) verknüpfter, übermäßig schneller Verlauf der Zersetzung der organischen Stoffe zu befürchten wäre, müssen natürlich Mittel angewendet werden, welche geeignet sind, die Luftzufuhr innerhalb gewisser Grenzen zu beschränken. Für die grobkörnigen Böden würde in dieser Hinsicht die Mischung derselben mit feinerdigen Materialien (Lehm, Thon, Mergel u. s. w.) empfehlenswerth sein, während bei Ackererden, welche einen zu hohen Grad von Lockerheit besitzen, das Zusammenpressen der Masse mit Hülfe von mehr oder weniger schweren Walzen angezeigt erscheint.

Bezüglich des Einflusses der Farbe des Bodens auf dessen Fruchtbarkeitsverhältnisse hat Wollny<sup>1)</sup> gefunden:

1. daß das Wachsthum der Pflanzen bei genügendem Feuchtigkeitsvorrath und unter sonst gleichen Verhältnissen, sowie in einem kälteren Klima um so mehr gefördert ist, je dunkler die Farbe des Bodens;

2. daß dagegen bei mangelnder Feuchtigkeit und in einem warmen Klima das Productionsvermögen der Gewächse sich um so günstiger gestaltet, je heller das Erdreich gefärbt ist.

Diejenigen Böden werden im Naturzustande von einer dunkleren Farbe am meisten profitiren, bei welchen relativ geringe Mengen von Humus und Eisenoxyd zur Hervorbringung der günstigen Farbe erforderlich sind.

Die Fortschritte<sup>2)</sup> in der deutschen Bodencultur ergeben sich deutlich aus dem Vergleich der Anbaustatistik, die im 1899er Statistischen Jahrbuch publicirt wird. Hiernach hatten sich innerhalb zehn Jahren, von 1888 bis 1897, die Anbauflächen in folgender Weise geändert: 13 302 000 ha Hauptgetreidearten (Roggen, Weizen, Gerste, Hafer) im Jahre 1888 zu 13 553 000 ha im Jahre 1897 und Kartoffeln 2 926 000 ha zu 3 067 000 ha im Jahre 1897. Diese Statistik ist ein gutes Zeugniß für die Widerstandsfähigkeit und Thatkraft der deutschen Landwirthschaft, die trotz aller Un-

<sup>1)</sup> Blätter f. Zuckerrübenbau 9, 133 (1899). — <sup>2)</sup> Landw. Wochenschr. d. Prov. Sachsen 1899, S. 462.

gunst der Zeiten beharrlich auf der Bahn der intensiven Bodencultur fortgeschritten ist. In anderen Ländern hat die Landwirthschaft der modernen Wirthschaftspolitik nicht Stand gehalten, so in der Schweiz und in England. In England hat das Pflugland von 18,2 Millionen Acres (1 Acre = 40,476 a) in den Jahren 1871 bis 1875 bis auf 16,5 Millionen im Jahre 1891, also um 1,7 Millionen Acres abgenommen, und rund die Hälfte des landwirthschaftlichen Geländes ist Weideland geworden. Selbst ein theilweiser Uebergang von der intensiven Körnerwirthschaft zur extensiven Weidewirthschaft aber entspricht keineswegs gesunden Wirthschaftsverhältnissen; denn er bedeutet nicht einen Fortschritt, sondern einen Rückschritt in der Bodencultur.

Ob die deutsche Landwirthschaft die bisher verfolgten Bahnen dauernd wird innebehalten können, das wird wesentlich davon abhängen, ob die staatliche Wirthschaftspolitik zur vollen Erkenntniß der hohen volkwirthschaftlichen Bedeutung des heimischen Ackerbaues zurückkehren wird.

### Düngung.

Trotz der angestrengtesten Arbeiten und der ernsthaftesten Bemühungen verschiedener Forscher ist es bisher noch nicht gelungen, eine wirklich beste Conservirung des Stalldüngers zu erzielen. Rogóyski<sup>1)</sup> benutzte als Conservirungsflüssigkeit für Stalldünger Kieselfluorwasserstoff- und Schwefelsäure im Gemisch und konnte damit eine gute Wirkung beobachten. Auch Aetzkalk erwies sich vortheilhaft, doch konnte durch Bedecken des mit Aetzkalk conservirten Düngers, mit Erde, keine besondere Wirkung erzielt werden. Das Behandeln des gewöhnlichen Düngers mit Erde rief eine Zunahme an unlöslichen Stickstoffverbindungen hervor und wirkte dementsprechend im Boden. Als wirksamer Nährstoff für die Pflanzen erwies sich nur der Harnstickstoff. Die günstigste Wirkung der benutzten Conservierungsmittel war also nur die, daß sie den Verlusten an Harnstickstoff in größerem oder geringerem Maße entgegen wirkten. — Aehnliche Versuche hat Märcker schon vor einigen Jahren ausgeführt, und ist darüber bereits Bericht erstattet worden (siehe frühere Jahrgänge dieses Jahrbuches). — Im zweiten und dritten Bericht der Versuchswirthschaft Lauchstädt wird über die neuerdings erhaltenen Ergebnisse der Stalldüngerwirthschaft berichtet. Die ausgeführten Feldversuche liefern den Beweis, daß die Schwefelsäurebehandlung einen guten und sicheren Gewinn abwarf, daß dagegen durch die Anwendung des zu theuren „Sulfarins“ der Gewinn illusorisch wurde. Besonders dankbar erwies sich der Flachstalldünger für

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. landw. Versuchsw. in Oesterreich 1895, S. 391 ff.

Schwefelsäurebehandlung, während der Tiefstalldünger, dessen Ertrag schon so hoch war, daß er wohl nicht mehr viel steigerungsfähiger sein konnte, durch Behandlung mit Schwefelsäure keinen Erfolg zeigte. — Die Erfolge der Behandlung des Stalldüngers mit einem 18 proc. kohlen-sauren Kalk enthaltenden Mergel in einer solchen Menge, daß auf den Stalldünger 5 Proc. kohlen-saurer Kalk in Form von Mergel kamen und dazu 2 Proc. Torfstreu, auf den Dünger gerechnet, waren bezüglich der Conservirung des Düngers gute zu nennen. Im Anschluß an die Ergebnisse der verschiedenen Stalldünger-Conservirungsversuche giebt Märcker noch specielle Vorschriften für die Behandlung des Stalldüngers bekannt. — Die Vortheile der Holdefleifs'schen<sup>1)</sup> Düngerbehandlung mit Kalisalz erscheinen uns sehr zweifelhaft, dagegen können wir seinen übrigen Ausführungen<sup>2)</sup> nur beipflichten. Das erste und wichtigste bei der Düngerbehandlung ist die mechanische Pflege, durch welche auch auf der Düngerstätte die schlimmsten, sonst entstehenden Verluste im Wesentlichen vermieden werden können. Aber auch bei bester mechanischer Pflege finden noch durch verhängnißvolle Gährungen Verluste statt, deren GröÙe Veranlassung geben muß, an Maßregeln zu denken, um sie zu verhindern.

Auch diese Verluste können durch besondere Conservirungsmethoden zum größten Theile verhindert werden.

Die Anwendung dieser besonderen Maßregeln ist in jedem Falle eine Frage der praktischen Durchführbarkeit und des Rechens-tiftes.

Man Sorge, wie Deißmann<sup>3)</sup> sehr richtig sagt, bei der Anlage von Ställen und Düngerstätten zunächst für wasserdichte Böden, die auch eine Vorbedingung einer hinreichenden Desinfection sind. Ebenso wie der Stall soll auch die Düngerstätte einen durchaus wasserdichten Boden haben, damit nicht werthvolle Stoffe im Untergrunde verloren gehen und keine sonstigen Gefahren, wie Vergiftungen nahe liegender Brunnen, eintreten. Wasserdichte Böden lassen sich mit wenigen Mitteln leicht herstellen.

Als Endergebnis aus den zahlreichen neuesten Versuchen über die zweckmäßigste Aufbewahrung des Stalldüngers glaubt König<sup>4)</sup> den Schlus ziehen zu dürfen: „Abhaltung von Luft, Licht und Regen“, also dieselbe Regel, welche er schon vor 20 Jahren auf Grund von Versuchen aufgestellt hatte. Alle Conservierungsmittel nützen nichts, wenn diese Regel nicht beobachtet würde oder wenn sie ohne diese Regel nützen, so müßten sie in solchen

---

<sup>1)</sup> Mitth. aus d. landw. Institut Breslau. — <sup>2)</sup> Landw. Wochenschr. d. Prov. Sachsen 1900, Nr. 2. — <sup>3)</sup> Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 645. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 256.

Mengen zugesetzt werden, daß dadurch die Verrottung des Stallmistes leidet und dieser Nachtheil den Vortheil wieder aufhebt.

Auf Grund der von ihm und Krüger ausgeführten Vegetationsversuche sprach Schneidewind<sup>1)</sup> die Ansicht aus: daß auch der in Folge einer frischen Stallmistdüngung herbeigeführten Salpeterzersetzung eine größere Bedeutung in der Praxis zukomme. Wenn diese bei Vegetationsversuchen mehr zum Ausdruck käme als im freien Lande, so sei der Grund hierfür die höhere Temperatur, die günstigeren Wasserverhältnisse und vor Allem auch die bessere Vertheilung der Düngersubstanzen in den Vegetationsgefäßen. Daß nun der Salpeterzersetzung bei Anwendung von frischem Stalldünger, wenn sie auch nicht so zum Ausdruck kommt wie bei Vegetationsversuchen, unter den in der Praxis obwaltenden Verhältnissen eine größere Bedeutung zuzuschreiben ist, zeigt ein von Krüger und Schneidewind in der Versuchswirtschaft Lauchstädt mit Senf ausgeführter Feldversuch, bei dem in Folge einer frischen Stallmistdüngung von 500 m-Ctr. pro 1 ha 15,6 kg Salpeter-Stickstoff innerhalb von fünf Wochen zerstört bezw. in unlösliche Formen übergeführt wurden. Noch größer wären nach Ansicht von Schneidewind die Salpeterverluste gewesen, wenn der Harn bezw. Salpeter mit dem Koth-Stroh gemischt und nicht, wie es bei den Versuchen geschah, nach Untergrabung des Koth-Strohs auf den Boden eben aufgegeben worden wäre. Des Weiteren sind in der Versuchsstation Halle Versuche über die Verrottung von Koth-Stroh ohne Harn angestellt. Eine gute Verrottung von Koth-Stroh kann auch bei Ausschluss von Harn eintreten, wenn ein Durchfeuchten des Koth-Strohgemisches mit Wasser stattfindet. Ein derartiges Koth-Strohgemisch wirkt im Gegensatz zu dem frischen ausgezeichnet. Zu bedauern ist, daß sich einer getrennten Aufbewahrung, bei welcher der werthvolle Harnstickstoff leicht erhalten werden könne, und zu gleicher Zeit eine gute Wirkung von Koth und Stroh sich erzielen lasse, so viele technische Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Für die Anwendung von Gründüngung in besseren Böden giebt Märcker<sup>2)</sup> auf Grund seiner Feldversuche in Lauchstädt folgende Regeln: „Die Gründüngung wird am besten von Zucker- und Futterrüben, Kartoffeln, Möhren u. s. w. verwertlet. Mit solchen Erfolgen konnte die Gründüngung nach Roggen und den früher reifenden Sommergerstensorten (Hanna und Chevalier) ausgeführt werden. Vor Allem aber eignete sich dazu die Wintergerste. In dem Lösslehm Boden bewährte sich am besten ein Gemisch von Pferdebohnen, Victoria-Erbse und grauen Wicken. Dieses

---

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Nr. 80, S. 849. — <sup>2)</sup> Zweiter und dritter Bericht der Versuchswirtschaft Lauchstädt.



Gemisch wird im Spätherbst untergepflügt. Das Unterpflügen im Frühjahr hat jedoch bei Zuckerrüben keinen Vortheil, sondern einen kleinen Verlust gebracht. Nach den das Feld später räumen den Feldfrüchten kann man mit Vortheil Zottelwicke und Inkarnat- klee anbauen, und doch dürfte es nützlich sein, den in die Stoppeln bestellten Stickstoffsammlern eine Kaliphosphatdüngung auf den Weg zu geben. Die darauf folgenden Feldfrüchte können eine Phosphorsäuredüngung und in leichteren Bodenarten auch eine Kalidüngung nicht entbehren. Wenn die Gründüngung sehr gut gerathen ist, bedarf es einer Stickstoffdüngung für die folgenden Pflanzen kaum. Von den Stoppeln und Wurzeln der abgeernteten Stickstoffsammler wurde für die im Frühjahr folgenden Zuckerrüben einiger Erfolg erzielt, dagegen eine Fehlernte von Kartoffeln gemacht (über Gründüngung siehe auch unter Zuckerfabrikation).

Die Thomasschlacke wird jetzt durch Zumischung von Kieselsäure (Sand) zur geschmolzenen Schlacke verbessert und leichter löslich in den citronensäurehaltigen Lösungsmitteln gemacht. Hierher gehört auch das Wolters-Phosphat (zusammengeschmolzen mit Stäfsfurter Kalisalz), welches von Märcker geprüft und das Wiborgh-Phosphat (mit Soda), welches von Nilson geprüft wurde. Die Phosphorsäure im Knochenmehl wird nach dem Vorschlage Märcker's durch einen Zusatz von Schwefelsäure löslicher gemacht; derartige Präparate werden als halb aufgeschlossene Knochenmehle in den Handel gebracht. Ueberdies wird noch wie früher das gedämpfte Knochenmehl empfohlen. Von den stickstoffhaltigen Düngemitteln sind der Damara-Land-Guano und das Geestemünder Fischmehl als neue Erscheinungen zu erwähnen. Von den kalihaltigen Düngemitteln wird neuerdings ein 40 proc. und noch höher procentiges Kali empfohlen.

Ueber die giftige Wirkung von Perchlorat im Chilisalpeter liefern Tacke<sup>1)</sup> und Immendorf einen neuen Beitrag. Sie konnten beobachten, daß schon bei einem Gehalt von 0,38 Proc. Perchlorat deutliche Vergiftungserscheinungen auftraten, also bei Verwendung von Mengen, die speciell für Hochmoorboden durchaus nicht als groß zu bezeichnen sind. Die beiden Versuchsansteller halten es nicht für ausgeschlossen, daß auch Chilisalpeter mit noch geringerem Gehalt an Perchlorat im Hochmoor Schädigungen hervorrufen, die zwar nicht unmittelbar sichtbar zu sein brauchen, aber eine Hemmung des Wachsthumes und eine Erniedrigung der Erträge verursachen können. Sie rathen deshalb auf Hochmoor zu Roggen einen Salpeter zu benutzen, welcher Perchlorat überhaupt nicht enthält (Märcker's, Wagner's und anderer Forscher Beobachtungen, siehe frühere Jahrgänge des Jahrbuches).

---

<sup>1)</sup> Mitth. des Vereins zur Förderung der Moorcultur 1899, Nr. 12.

### Thierphysiologie.

Als ein neues Futtermittel hat sich seit einigen Jahren das Melassetorfmehl ziemlich gut eingeführt. Trotz der verschiedenen Annehmlichkeiten, welche die Melasseverfütterung durch obiges Futtermittel bietet, glaubt doch Vibrans-Wendhausen<sup>1)</sup> aus bestimmten Gründen dagegen auftreten zu müssen und empfiehlt den Landwirthen die Melasse in folgender Reihenfolge einzukaufen: entweder als Melasseschnitzel, als grüne Melasse (wobei gewisse Vorsicht zu beobachten ist!), oder als Gemisch mit wirklichen Futterstoffen unter Angabe des Gehaltes an Melasse und an Futterstoffen. — Ueber günstige Erfolge mit Torfmehlfutter berichtet unter anderem Paehlig<sup>2)</sup>. — Barth<sup>3)</sup> u. A. konnten nach angestellten Fütterungsversuchen mit Torfmelasse an das Ministerium berichten, daß, wenn neben der Torfmelasse im Futter noch die erforderliche Menge Eiweißstoffe gegeben wird, dieselbe als ein gut bekömmliches, gern gefressenes Futtermittel anzusehen ist, welches erfolgreich in der Wirthschaft angewendet werden kann. Namentlich scheint die Torfmelasse auf die Vermehrung des Körpergewichtes der Thiere einen sehr günstigen Einfluß auszuüben.

Bei Fütterungsversuchen in Lauchstädt<sup>4)</sup> konnte beobachtet werden, daß die Melasse in Vermischung mit Torf die gleichen Wirkungen gehabt hat, wie im Gemisch mit Kleie. Eine specifisch günstigere Wirkung durch Melassetorf allein konnte nicht festgestellt werden. Ferner wurde daselbst noch ein Gemisch der Melasse mit Maiskeimen geprüft und zwar im Vergleiche mit Maischrot. Der Erfolg dieser Fütterung fiel zu Gunsten des Melasse-Mischfutters aus, welches sich bei der Mästung von Lämmern außerordentlich bewährte, außerdem war die Beschaffenheit des Schlachtgutes eine erheblich bessere. — Maiskeim-Melasse hat auch Schulze<sup>5)</sup> und zwar durch Fütterungsversuche mit Milchvieh geprüft. Seine Versuche zerfallen in vier Perioden, in welchen das zu prüfende Futter namentlich mit Futterrüben und Weizenkleie verglichen wurde. Die Ergebnisse zeigten, daß bei der Fütterung von Maiskeim-Melasse in jeder Hinsicht derselbe Erfolg erzielt wurde, wie bei der Fütterung von Futterrüben und Weizenkleie. Da die beiden letzten Futtermittel anerkannt gut für Milchvieh sind und Maiskeim-Melasse sich bei allen völlig gleichwerthig erwies, so kommt Schulze zu dem Ergebnis, daß die Maiskeim-Melasse für viele Fälle „als ein gutes leistungsfähiges, haltbares und bekömmliches, auch gern genommenes Milchviehfutter ins Auge zu fassen sei“. — Einen

<sup>1)</sup> Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 27. — <sup>2)</sup> Milch-Ztg. 1899, Nr. 11.

— <sup>3)</sup> Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 381. — <sup>4)</sup> Zweiter und dritter Bericht der Versuchswirtschaft Lauchstädt von Märcker. — <sup>5)</sup> Fühling's landw. Ztg. 1899, Heft 14.

weiteren Beitrag zu dem bekannten Streite wegen des Ueberganges des Futterfettes etc. in die Milch theilt Hagemann<sup>1)</sup> mit:

1. daſs der procentische und absolute Fettgehalt der Milch nicht vom verdauten Fett der Nahrung abhängig ist;

2. daſs die Milchmenge und der Fettgehalt derselben vorläufig noch von unbekannten Reizstoffen abhängig sind, welche theils auf einen hohen procentischen Fettgehalt, theils auf eine groſse Milchergiebigkeit, vielleicht auch auf beides hinwirken;

3. daſs ein Uebergang der die Sesamölreaction bedingenden Substanz in die Milch der mit Sesamöl gefütterten Kühe nicht stattfindet.

### Pflanzenphysiologie.

Ueber den Einfluss der Lichtfarbe auf das Wachsthum der Pflanzen hat Flammarion<sup>2)</sup> gearbeitet und hat bei seinen Versuchen zunächst den Einfluss der blauen, rothen und grünen Strahlen, erzeugt in Warmhäusern durch entsprechende Gläser, studirt und Mais, Erbsen, Schlingpflanzen etc. zu den Versuchen herangezogen; daneben wurden dieselben Pflanzen in einem gewöhnlichen Treibhause, welches volle Beleuchtung hatte, zum Vergleich beobachtet. Im Allgemeinen war die Entwicklung im weissen und rothen Warmhause am grössten, dann folgte das grüne und blaue Warmhaus. Bohnen z. B. blühten auf, trugen Früchte unter weissem und rothem Licht, nicht aber im grünen und blauen. Das Wurzelsystem der jungen Pflanzen war überhaupt im rothen Warmhause sehr dürrig entwickelt, im blauen Warmhause war überhaupt fast gar kein Wurzelsystem vorhanden. Flammarion erforschte nun weiter die Wirkung des Lichtes hinsichtlich der Färbung verschiedener Gewebe von Blüthen, Blättern etc., indem er sich neben den Glashäusern auch absolut einfarbiger Auflösungen (diese Lösungen wurden in besondere Gefäſse gegeben etc.) bediente, so wurde z. B. spanischer Flieder im weissen Glashause blaſsroth, im rothen, grünen und blauen Glashause ganz weis; weitere Versuche ergaben ferner, daſs es möglich ist, die Gestalt, Gröſse und Farbe der Blätter der Pflanzen bei Verwendung verschieden gefärbten Glases zu ändern. Das Licht ist also ohne Hülfe eines anderen Factors fähig, die Pflanzen zu verändern.

Ueber Alinit und Nitragin ist bereits verschiedenes in den früheren Jahrgängen dieses Jahrbuches berichtet worden. Jetzt seien noch einige neue Veröffentlichungen erwähnt, weil uns die Nutzbarmachung des elementaren Stickstoffs der Luft durch Bacterienarten zu wichtig erscheint und weil sich über diese Angelegenheit

<sup>1)</sup> Deutsche landw. Wochenschr. 18, 124. — <sup>2)</sup> Deutsche Wochenschr. 1899, S. 35; daselbst nach Wiener landw. Ztg. 1899, Nr. 45.

schon ein bedeutendes Literaturmaterial angehäuft hat. Ueber die Nitraginimpfungen spricht sich Frank<sup>1)</sup> ungünstig aus. Die Ergebnisse der zusammengestellten Untersuchungen sind folgende:

„Es ist möglich, durch Impfung des Ackerbodens mit den künstlich gezüchteten Leguminosenbakterien, wie sie im Nitragin enthalten sind, die Entwicklung der Leguminosen zu befördern. Es fehlt aber diesem künstlichen Präparate etwas, was bei den natürlich gewachsenen Leguminosenbakterien vorhanden ist, und auf dessen Mangel eben die vielen Mißerfolge der Nitraginimpfung, besonders im Vergleich mit der Naturimpfung mittelst Impferden, beruhen müssen. An der Lebensfähigkeit der im Nitragin enthaltenen Bakterien ist nicht zu zweifeln. Denn in dem Medium dieses Präparates sind die Leguminosenbakterien künstlich zu starker Vermehrung gebracht worden, und man kann sich davon überzeugen, daß dieselben in dem käuflichen Nitragin auch vermehrungsfähig geblieben sind. Somit sieht man sich veranlaßt, daran zu denken, daß die künstlich gezüchteten Bakterien in ihrer Lebenskraft, besonders in ihrer Wirkungskraft auf die Leguminosenpflanze, geschwächt sind. Es würde dies der analoge Zustand sein, den man bei den krankheitserregenden Bakterien als Verlust ihrer Virulenz bezeichnet.“

Dieses ist jedoch nach Nobbe und Hiltner<sup>2)</sup> durchaus nicht der Fall; der Grund für die Mißerfolge ist vielmehr ein ganz anderer. Es ist durch die fortgesetzte künstliche Ernährung der Erbsenbakterien auf Erbsengelatine schließlich so weit gekommen, daß die Bakterien nicht nur energischer auf Gelatine wuchsen, sondern auch einen außerordentlich hohen Grad von „Virulenz“ in der Pflanze erlangten. In den weiteren Ausführungen machen diese beiden letzten Forscher auf verschiedene Beobachtungen ihrerseits aufmerksam und empfehlen unter Berücksichtigung dieser von ihnen beobachteten Verhältnisse eine neuere Methode der Impfung. Sie betonen besonders, daß die von ihnen als kritisch bezeichnete Zeit zwischen der Impfung und dem Eindringen der Bakterien in die Wurzeln möglichst abgekürzt werde. Eine solche Verkürzung würde sich erreichen lassen: 1. Bei der Samenimpfung, indem man das feucht gehaltene Gemisch der nach Vorschrift geimpften Samen mit Erde nicht sofort zur Aussaat bringt, sondern erst nach 12 bis 24 Stunden. 2. Bei der Bodenimpfung, indem die mit den Bakterien und etwas fein zerschnittenem Leguminosenheu vermischte Erde erst nach dem Auflaufen der Pflänzchen auf das Feld gestreut würde.

Ein ähnliches Bakterien-Düngemittel, Alinit, wurde zuerst von Caron angewendet und wird jetzt von den Farbwerken in Elber-

---

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsst. 51, 441 (1899). — <sup>2)</sup> Ibid. 51, 447.

feld in den Handel gebracht. Ueber die Verwendbarkeit des Caron'schen Alinit's haben die Versuche von Schneidewind und Krüger<sup>1)</sup> weitere Aufschlüsse gebracht. Sie glaubten sich berechtigt, da in keinem der von ihnen ausgeführten Versuche ein deutlich zu Gunsten der Anwendung des Alinit's sprechender Ausfall eintrat, aus ihren Versuchen im Zusammenhang mit anderen exacten Versuchsergebnissen den Schluss zu ziehen, daß das Alinit, so verlockend sein Princip und seine Anwendung erscheinen, leider kein der Praxis zu empfehlendes Präparat ist. — Märcker<sup>2)</sup> konnte in Lauchstädt mit dem Alinit und dem Nobbe'schen Nitragin keine günstigen Ergebnisse feststellen, doch glaubt er beiden Präparaten nicht jede Wirkung absprechen zu müssen und will noch erst weitere Versuche anstellen, ehe er zu einem abschließenden Urtheile kommt. — Dehérain<sup>3)</sup> ist der Ansicht, daß die stickstoffsammelnden Bacterien immer im Boden vorhanden sind, daß daher eine künstliche Vermehrung derselben durch Nitragin oder Alinit überflüssig ist und daß vielmehr nur dann erhöhte Erträge zu erwarten sind, wenn den Pflanzen und Bacterien geeignete Nährstoffe, hauptsächlich Humussubstanzen zur Verfügung gestellt werden. — Neuere Versuche mit Alinit auf Veranlassung der Deutschen Landwirthschafts-Gesellschaft werden von der Versuchsstation Halle in Angriff genommen und wir hoffen beim nächsten Erscheinen dieses Jahrbuches darüber berichten zu können.

Ueber die Stoffaufnahme der Pflanzen aus dem Boden mit verschiedenem Sandgehalte hat Groß<sup>4)</sup> feststellen können, daß das Verhältniß, in welchem die einzelnen Nährstoffe an der Erzeugung von Pflanzenmassen theilgenommen haben, immer das gleiche bleibt, und daß die Ausnutzung eines jeden Nährstoffs um so größer ist, je ärmer der Boden an Lehm ist. Die leichten, sandigen mit geringerer Absorptionskraft ausgestatteten Bodenarten bedürfen deshalb nicht allein ihrer natürlichen Nährstoffarmuth wegen eine reichere Zufuhr von Pflanzen-Nährstoffen, sondern auch deshalb, weil sie von den Pflanzen im erhöhten Grade ausgenutzt werden.

Ueber die Ursache des Lagerns des Getreides, jener sehr gefürchteten Erscheinung, äußerte sich Gisevius<sup>5)</sup> und stellt nach seinen eingehenden Versuchen für die Praxis folgende zwei beachtenswerthe Sätze auf: 1. Die Auswahl widerstandsfähiger Sorten ist ein Mittel zur Bekämpfung des Lagerns. 2. Bei Breitsaat können wir durch geringere Saatsmengen dem Lagern nur wenig entgegenwirken, viel stärker durch die Einwirkung der Drillcultur

---

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. XXVIII, Heft 3 u. 4. — <sup>2)</sup> Zweiter und dritter Bericht der Versuchswirtschaft Lauchstädt. — <sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1899, Repert. 28, S. 275. — <sup>4)</sup> Fühling's landw. Ztg. 1899, Heft 8, S. 291. — <sup>5)</sup> Westpreuß. landw. Mitth. 1899, Nr. 46.

bezw. bei Drillsaat besser durch vermehrte Drillweite als durch geringe Saatmengen.

Ueber den Gesamtgetreidebedarf Deutschlands hat v. Rümker<sup>1)</sup> statistische Erhebungen angestellt und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß es Deutschland nicht nur physisch möglich ist, seinen Bedarf an Getreide durch eigenen Anbau zu decken und somit die jetzt ca.  $\frac{1}{10}$  des Bedarfes betragende Einfuhr überflüssig zu machen, sondern daß auch zu hoffen ist, daß dies allmählich besonders durch sorgfältige Auswahl von ertragreichem Saatgut gelingen werde. Der Verfasser betont aber, daß, damit dies von den Landwirthen ausgeführt werde, erforderlich ist, daß durch irgend welche Mafsregeln der Getreidebau wieder lohnend gemacht werde; in diesem Falle werde der genügende Anbau erfolgen.

---

<sup>1)</sup> Mitth. d. landw. Instituts d. königl. Univ. Breslau, Heft II.

# Metallurgie.

Von

**E. F. Dürre und Fr. v. Kügelgen.**

---

## Allgemeines.

Im verflossenen Jahre hat sich die Metallurgie in günstigster Weise weiter entwickelt. In erster Linie wurde natürlich daran gearbeitet, die bestehenden Prozesse zu vereinfachen, die Apparate zu verbessern und zwecks größserer Leistungsfähigkeit so viel als möglich zu vergrößern, dann aber sind auch wichtige Neuerungen zum Theil vorgeschlagen, zum Theil schon in die Praxis eingeführt worden.

Die Elektrizität scheint sich immer mehr in den Dienst der Metallurgie zu stellen. Auf der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Göttingen hat Borchers einen hochinteressanten Vortrag über den gegenwärtigen Stand der elektrochemischen Technik gehalten. Aus den vorgelegten ausführlichen Tabellen ist zu ersehen, daß die Elektrochemie auch in der Metallurgie sich schon ein recht bedeutendes Feld erobert hat<sup>1)</sup>.

Auch in der magnetischen Aufbereitung sind in letzter Zeit Fortschritte gemacht worden, welche für die Erzaufbereitung von hervorragender Bedeutung sind. In einer beachtenswerthen Abhandlung von Langguth<sup>2)</sup> wird die Entwicklung der magnetischen Aufbereitung besprochen. Nachdem schon in den 80er Jahren die Grundsätze der modernen magnetischen Aufbereitung, welche auf Concentrirung der Magnetfelder mittelst keilförmig sich verjüngender Polschuhe und auf der Anwendung von verschiedenen starken elektrischen Strömen zur Erregung der Magneten beruht, von hervorragenden Gelehrten ausgearbeitet worden war, hat sie erst durch den Amerikaner Wetherill Eingang in die Praxis gefunden.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 61. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, Nr. 23, S. 321.

Jetzt stehen sich schon ganz verschiedene Aufbereitungsprincipien, verschiedene Trennungsverfahren gegenüber. Zahllosen Minerallagerstätten mit Mineralcombinationen solcher Art, daß ihre Verwendung bisher fast ausgeschlossen war, eröffnet sich ein weites Feld. Für solche Lagerstätten kommt die magnetische Separation entweder allein oder in Verbindung mit nasser Aufbereitung in Frage.

Bezüglich der Anwendung von flüssiger Luft ist eine Abhandlung von Hering<sup>1)</sup> zu erwähnen. Letzterer führt aus, daß das Verfahren Linde's, Luft zu verflüssigen, sowohl für die ganze Feuerungstechnik, als auch für den Bergbau und die Metallurgie von außerordentlichem Werth zu werden versprache, zumal dann, wenn es gelingt, die Erzeugungskosten für Linde-Luft noch wesentlich zu vermindern.

Literatur: Das Werk von E. F. Dürre: „Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde“, das in seiner ersten Hälfte am Ende des Jahres 1897 erschien, ist nun im verflossenen Jahre vollendet worden. Die Anordnung und Behandlung des Stoffes, sowie die Bedeutung des Werkes ist schon in diesem Jahrbuch bei Erscheinen des ersten Theiles besprochen worden. Der zweite Theil, der das Werk beschließt, enthält außer dem Abschluß der vierten Vorlesung noch zwei Vorlesungen, welche die Erzeugung der in der Hüttenkunde allgemein wirksamen Energieformen und die Lehre von den Apparaten zur Ausführung der Hüttenprocesse behandeln<sup>2)</sup>.

In Hofmann's Metallurgy of Lead and the Desilverisation of Base Bullion, dessen fünfte Auflage im verflossenen Jahre erschienen ist, liegt ein Werk ersten Ranges vor. Der Verfasser hat durch Besuche der Hütten und durch persönliche Aussprache mit Betriebsleitern und Leuten der Praxis ein Material zusammenbringen können, das den Leser in umfangreichster Weise über den Stand des Bleihüttenwesens informiert und worin den großen Fortschritten, welche in den Vereinigten Staaten bei der Bleidarstellung und der Verarbeitung des Werkbleies sowohl hinsichtlich der Einführung neuer Processe und Apparate, als auch namentlich hinsichtlich der gewaltigen Steigerung der Production in den angewandten Apparaten besonders Rechnung getragen wird. Der Verfasser veröffentlicht eine Menge werthvoller Analysen und

---

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 290. — <sup>2)</sup> „Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde.“ Uebersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine ausführliche Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen und abgeschlossen durch eine Uebersicht aller wichtigeren Apparate und Hilfsmittel. Bearbeitet von Dr. Ernst Friedrich Dürre. Halle, Wilhelm Knapp, 1899



ist in der Lage, die Apparate und Ofensysteme durch eine große Zahl detaillirter Abbildungen mit Angabe der Maße zu illustriren<sup>1)</sup>.

Bei der wachsenden Bedeutung, den der Cyanidproceß für die Goldgewinnung bekommt, wird man das Erscheinen der „Practical Notes on the Cyanide Process“ von Bosqui freudig begrüßen. Wenn dieses Buch auch keine erschöpfende Behandlung dieses so wichtigen Gebietes der Metallurgie darstellt, so ist es doch aus der Praxis hervorgegangen und stellt darum einen werthvollen Beitrag zur Literatur der Goldgewinnung dar<sup>2)</sup>.

Von Ledebur's Eisenhüttenkunde ist die 3. Abtheilung der 3. Auflage erschienen und zeigt neben der zeitgemäßen Vervollständigung in Form und Ausstattung die alten Vorzüge, welche das Werk zu einem unentbehrlichen Leitfaden des Praktikers gemacht haben, wenn auch hier und da eine etwas breitere Form der Darstellung und eine reichere Ausstattung der bildlichen Hilfsmittel zu wünschen gewesen wäre (Leipzig, Felix, 1900).

Die von Th. Beckert fortgesetzten A. v. Kerpely'schen Berichte (Arthur Felix 1899) sind im Vorjahre bis zur Bearbeitung des Jahres 1895 gelangt, also immer noch um vier Jahre im Rückstande geblieben, was hoffentlich bald ausgeglichen ist.

### Metallurgie des Eisens.

Auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens ist im verflossenen Jahre eine rege Thätigkeit zu verzeichnen gewesen. Es ist mit rastlosem Fleiß daran gearbeitet worden, vorgeschlagene Neuerungen, Verbesserungen und Vereinfachungen in die Praxis einzuführen. Zahlreiche neue Vorschläge sind gemacht worden, deren praktische Durchführung noch der Zukunft überlassen bleibt und auch auf rein wissenschaftlichem Gebiete ist Manches gethan, um Zustände und Erscheinungen zu erklären, die bisher noch nicht verstanden werden konnten.

Die Production des Eisens ist dem entsprechend bedeutend gestiegen. Dieselbe betrug in den Vereinigten Staaten 13838634 gegenüber 11962317 m-Tonnen im Jahre 1898<sup>3)</sup>, in Großbritannien 9543306 tons gegenüber 8769249 tons im Jahre 1898<sup>4)</sup>, in Deutschland 8029305 gegenüber 7402717 m-Tonnen im Jahre 1898<sup>5)</sup>. Die Steigerung der Production in den Vereinigten Staaten beträgt mithin fast 16 Proc.

<sup>1)</sup> The Metallurgy of Lead and the Desilverisation of Base Bullion. By H. O. Hofmann, Professor of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology. Fifth edition rewritten and enlarged. New York and London. —

<sup>2)</sup> Practical Notes on the Cyanid Process by Francis L. Bosqui. New York and London. — <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 1900, S. 229. — <sup>4)</sup> Ibid. 1900, S. 171. —

<sup>5)</sup> Ibid. 1900, S. 164.

## Eigenschaften des Eisens.

In dem Maße, wie die Legirungen immer mehr an Bedeutung für die Technik gewinnen, ist auch die rein wissenschaftliche Erkenntnis über das Wesen derselben fortgeschritten. Die noch in der Entwicklung begriffene Wissenschaft der „Metallographie“, welche sich zur Aufgabe gestellt hat, den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung, dem mikroskopischen Gefüge und den physikalischen Eigenschaften der Metalllegirungen zu ermitteln, kann heute schon eine übersichtliche Anschauung dieser recht complicirten Verhältnisse ermöglichen.

Was die Anwendbarkeit der Metallographie des Eisens anbelangt, so liegt ihr Hauptwerth darin, nicht die bestehenden chemischen Methoden zu ersetzen, sondern sie zu ergänzen, d. h. dort einzusetzen, wo die chemische Analyse den Aufschluss versagt.

Auf diesem Gebiete sind mehrere Arbeiten zu erwähnen.

v. Jüptner<sup>1)</sup> hat über das Thema: Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und des mikroskopischen Gefüges mit den physikalischen Eigenschaften von Eisen und Stahl für den dritten internationalen Chemiker-Congress in Wien ein höchst interessantes Referat ausgearbeitet. In demselben bespricht er zunächst den Einfluss des Kohlenstoffs und der übrigen Bestandtheile und erläutert dann den Einfluss der thermischen und mechanischen Bearbeitung, sowie den Einfluss der verschiedenen Formen bzw. Verbindungen, in welchen die Bestandtheile des Eisens in letzterem auftreten. Hierauf wendet er sich dann zur Besprechung der mikroskopischen Bestandtheile des Eisens und des Einflusses, den sie auf die physikalischen Eigenschaften ausüben.

Die wichtigsten Gefügebestandtheile seien hier aufgezählt:

1. Der Ferrit, ein kohlenstoffreies oder nahezu kohlenstoffreies Eisen, tritt nur in kohlenstoffarmen Sorten auf.

2. Der Cementit, eine Ausscheidung von Eisencarbiden,  $n\text{Fe}_3\text{C}$ , kommt nur in kohlenstoffreichem Stahl vor.

3. Der Martensit, wahrscheinlich eine Lösung von Eisen-carbid in Eisen, der härteste Bestandtheil des Eisens, zeigt sich nur im Stahl, der bei über 600 bis 700° gehärtet wurde.

4. Der Perlit, ein Gemenge von Ferrit und Cementit, entsteht aus dem Martensit bei einer Temperatur von 600 bis 700°.

Interessant ist namentlich das Capitel, das über den Einfluss der Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften handelt.

Eine Ergänzung dieses Referats von Jüptner, welches mehr allgemein gehalten ist, bildet eine Arbeit von Heyn<sup>2)</sup>: „Einiges über das Kleingefüge des Eisens“. Der Verfasser verbreitet

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 237 u. 278. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 709 u. 768.

sich über die beiden wichtigen Zweige der Metallographie, die Mikroskopie und jene Wissenschaft, welche die Erforschung der Vorgänge beim Erstarren der Legirungen zum Gegenstande hat, die Kryoskopie; er greift dann einige praktische Beispiele heraus, um zu zeigen, welchen Werth die Metallographie unter Umständen in der Praxis haben kann.

Glinz<sup>1)</sup> veröffentlicht die Ergebnisse, welche er bei der Prüfung eines beim Hartguß verwendeten Holzkohlenroheisens auf chemischem, mechanischem und mikroskopischem Wege erhielt, sowie den Vergleich derselben mit den Prüfungsergebnissen zweier Koksroheisensorten.

Ueber Spannungen im gehärteten Stahl größeren Querschnitts verbreitet sich Thallner. Der Verfasser hat über dieses Thema auf der Bismarckhütte umfangreiche Studien gemacht, deren Beschreibung sowohl für den Theoretiker als auch für den Praktiker von größtem Interesse sind<sup>2)</sup>.

Ueber die Wanderungsfähigkeit verschiedener Körper im Eisen stellten Arnold und M<sup>3)</sup>William Versuche an, deren Ergebnisse sie dem Iron and Steel Institute vorlegten. Ledebur<sup>4)</sup> berichtet hierüber in Stahl und Eisen. Als wanderungsfähig erwiesen sich Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Nickel, während Mangan, Silicium, Chrom, Aluminium, Wolfram, Arsen, Kupfer diese Eigenschaft nicht hatten. Im Gegensatz zu Campbell fanden die Experimentatoren, daß nicht nur das Eisenoxysulfür, sondern auch das sauerstofffreie Eisensulfür die Wanderung vom Kern nach außen vollzieht.

Interessant ist der wesentliche Unterschied bei der Kohlenstoff- und bei der Schwefelwanderung. Während der Kohlenstoff aus dem kohlenstoffreicheren Eisen zum Theil in das kohlenstoffärmere übergeht und sich in demselben vertheilt, so dringen bei der Wanderung des Eisensulfürs und Eisenoxysulfürs diese Verbindungen durch das glühende Eisen wie durch ein Filter und werden an seiner Außenseite wiedergefunden.

Die Frage nach den Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften des Eisens und der chemischen Zusammensetzung harrt noch ihrer Lösung, doch fehlt es nicht an Versuchen, in diese so verwickelten Verhältnisse Licht hineinzubringen.

Ueber magnetische Untersuchungen handelt eine für den Hüttenmann sehr werthvolle Arbeit von Dr. E. Schmidt<sup>5)</sup>. Der Verfasser giebt in großen Zügen eine Uebersicht über das die Hüttenleute besonders Interessirende auf diesem Gebiete. Die

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1061. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 318. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 617. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 205, 249, 305, 393, 493.

Arbeit ist in drei Theile getheilt, von denen die beiden ersten die gebräuchlichsten magnetischen Grundbegriffe und die gebräuchlichsten magnetischen Untersuchungsmethoden behandeln. Im dritten Theile sind die für den Hüttenmann wichtigen Ergebnisse dieser Untersuchungsmethoden hervorgehoben, wobei besonders diejenigen Ergebnisse Beachtung finden, welche sich mit den Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, der mechanischen Bearbeitung und dem magnetischen Verhalten des Eisens beschäftigen.

Eine interessante Arbeit von Kamps<sup>1)</sup> behandelt im Anschluß an die neueren Untersuchungen namentlich über das Wesen der Stahlhärtung, sowie über das Kleingefüge des Eisens den Einfluß des Ausglühens auf die magnetischen Eigenschaften von Flusseisenblechen.

Ueber Versuche mit Eisenanstrichen wird in der englischen Zeitschrift „Engineer“ berichtet. Dieselben zeigen die Ueberlegenheit der Farben, welche Bleimennige enthalten, sobald die damit bestrichenen Flächen theilweise in Wasser getaucht werden. Als nächstes Schutzmittel kommt Zinkoxyd in Betracht<sup>2)</sup>.

Ueber die Ausdehnung von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen hat Le Chatelier neuerdings Beobachtungsreihen veröffentlicht nach Versuchen, die er unter Mitwirkung von Chantepic ausgeführt hat<sup>3)</sup>.

Unter den Mittheilungen aus dem Eisenhüttenlaboratorium sind nachstehende hervorzuheben:

Bei der Fällung der Schwefelsäure aus Lösungen, welche viel Ferrichlorid enthalten, zeigt sich, daß das  $\text{BaSO}_4$  stets einen Gehalt von Eisenoxyd hat. Um das zu verhindern, reducirt Meinike die Lösung mit metallischem Zink und empfiehlt dieses Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von Schwefel bzw. Schwefelsäure neben großen Eisenmengen in Erzen, Kiesabbränden und im Eisen<sup>4)</sup>.

Riemer beschreibt die Jodtitrationmethode zur Bestimmung des Schwefels im Roh- und Flusseisen. Nach Ansicht des Verfassers ist diese Methode jeder anderen, welche sich auf die Entwicklung von Schwefelwasserstoff stützt, vorzuziehen, weil sie bei großer Genauigkeit auch schnell auszuführen ist<sup>5)</sup>.

Spüller giebt eine Verbesserung der colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung von Eggertz an. Dieselbe besteht in einer beschleunigten Auflösung bei geringerer Einwage und höherer Lösungstemperatur im Paraffinbade und in der genaueren Aufeinanderfolge und Zeiteinhaltung der Operationen<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1120 u. 1154. — <sup>2)</sup> Engineer 88, 29; Stahl u. Eisen 1899, S. 1005. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 331; Stahl u. Eisen 1899, S. 989. — <sup>4)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 878. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 1064. — <sup>6)</sup> Ibid. 1899, S. 825.

Bezüglich der Eisenindustrie in verschiedenen Bezirken ist Folgendes zu bemerken:

Lürmann bespricht eine Abhandlung von Zeidler über die Manganeisen (Ferromangan)-Industrie Rußlands. Der Verfasser behandelt zunächst die beiden Manganerzlager von Nicopol am südlichen Dnieper und von Tchiatour im Kaukasus und verbreitet sich dann über den heutigen Stand der Manganeisenindustrie in Rußland<sup>1)</sup>.

Die neuere industrielle Entwicklung Japans und die kaiserlich japanischen Stahlwerke werden von Schroedter beschrieben<sup>2)</sup>.

#### Allgemeines über Eisenerze.

Durch die schwedisch-norwegische Unionsbahn Luleå-Ofoten, deren Bau am 30. März des verflossenen Jahres beschlossen wurde, sehen die mächtigen Eisenerzlager von Kiirunawara und Luossawara ihrer Erschließung entgegen. Eine ausführliche Besprechung jener auch für die deutsche Eisenindustrie so wichtigen Erzlagerungen ist in Stahl und Eisen zur Veröffentlichung gelangt. Für den Ertrag ist es von höchster Bedeutung und vergrößert den Werth der Lager, daß die Erze ohne eine nennenswerthe Verunreinigung durch Bergart sind. Hinsichtlich des Phosphorgehaltes ist zu erwähnen, daß die Erze theilweise sehr phosphorarm, theilweise sehr reich an Phosphor sind. Die Erze bilden stockartige Massen im Porphyr<sup>3)</sup>.

Albrecht verbreitet sich über die Minetteablagerung Deutsch-Lothringens nordwestlich der Verschiebung von Deutsch-Oth. Es bildet diese Arbeit eine willkommene Ergänzung zu den Abhandlungen über die Minetteformation, welche wir schon im letzten Jahrbuch erwähnt haben<sup>4)</sup>.

Ein interessantes und für Rheinland und Westfalen ebenfalls wichtiges Vorkommen von manganhaltigem Eisenerz ist das von Rar-el-Maden. Das Erz ist ein Brauneisenstein von 50 bis 52 Proc. Eisen und 5 bis 8 Proc. Mangan. Für's Erste wird das Erz nur im Etagenbau gewonnen<sup>5)</sup>.

Ferner schreibt Wüst über das Vorkommen von Eisenerzen in Cuba und ihre Bedeutung<sup>6)</sup>.

Bezüglich der magnetischen Aufbereitung ist ein Aufsatz von Dr. Leo zu erwähnen. Letzterer beschreibt die magnetische Anreicherung nach dem Verfahren von Gröndal-Dellwik in Pitkäranta (Finnland), woselbst sehr große Mengen eines armen und überdies durch Zinkblende und Kupferkies verunreinigten Magnet-

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 953. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 1143. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 61, 143, 165, 221, 329, 381, 578, 622, 873. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 305 u. 354. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, Nr. 14, S. 669. — <sup>6)</sup> Ibid. 1899, S. 620.

eisensteins vorkommen. Die Versuche, die schon seit Jahren zur Aufbereitung der Erze nach dem soeben genannten Verfahren gemacht worden sind, sollen jetzt zu einem sehr befriedigenden Abschluß gebracht worden sein. Das Erz wird in einer Kugelmühle naß gemahlen. Das in Wasser abgeschlämmte Mahlgut läßt sich wegen seiner Staubbefreiheit leichter und besser separiren als trocken gemahlenes. Der angewendete Erzscheider ist in Schweden patentirt, scheidet 25 bis 50 Tonnen am Tage und liefert ein Concentrat, das nahezu aus reinem Magnetit besteht. Dasselbe wird feucht zu Klumpen von Ziegelform gestampft und während kurzer Zeit in einem Canalofen, wie für Ziegel- und Kalkbrand, bei 700 bis 800° gegläht. Die Briketts fielen haltbar und gut aus<sup>1)</sup>.

#### Hochofenbetrieb einschließlic Kokerei, Winderhitzung und Gießerei.

Schon im letzten Jahresbericht wurde die Verwendung der Hochofengase zur unmittelbaren Krafterzeugung besprochen. In verfllossenem Jahre ist man auf diesem Gebiete mit mächtigen Schritten vorwärts gekommen. Die Fortschritte, welche in letzter Zeit im Betriebe mit Gichtgasmotoren gemacht worden sind, haben nicht nur alle Bedenken, welche man dagegen gehegt, verscheucht, sondern werden auch die Einführung des Kraftgasbetriebes überhaupt in großem Maße zur Folge haben.

Ueber die weiter möglichen Fortschritte in dieser Richtung handeln zwei Vorträge von Lürmann und von Prof. Meyer, die auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 23. April gehalten worden sind.

Da bis jetzt die praktischen Erfahrungen noch zu gering sind, so versucht Lürmann<sup>2)</sup> durch theoretische Berechnungen festzustellen, wie viel Kraft mit den Hochofengasen, welche nicht zur Darstellung des Roheisens nöthig sind, erzeugt und wie viel Geld damit verdient werden könne. Es ergibt sich das interessante Resultat, daß für 1 Tonne Roheisen ein Ueberschuß von 24,7 P. S.-Std. an Kraft erzielt werden kann, wenn man die Gichtgase, anstatt sie unter Kesseln zu verbrennen, direct in Gasmaschinen nutzbar macht. Der theoretische jährliche Gewinn würde für Deutschland bei einer Jahresproduction, wie diejenige des Jahres 1898, rund 49,8 Millionen Mark betragen.

Um möglichst viel Hochofenkraftgas zu erhalten, hat man Verbesserungen an den Gasfängen durch Einführung von doppeltem Verschlusse eingeführt.

Ferner sind verbesserte Winderhitzer zu erwähnen, bei welchen die in denselben sonst verbrannten Mengen Gas vermindert

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 271. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 473.

werden. Der Redner hebt als Verbesserung die Böcker'sche Anordnung zur besseren Vertheilung der Verbrennungsproducte auf den Wärmespeichern des Winderhitzers hervor.

Was die Gebläse anbetrifft, welche durch Gasmaschinen getrieben werden können, so ist nach der Quelle noch keines im Betriebe. Dagegen sind schon zwei Ventilconstructions bekannt, welche den verschiedenen Gang der Gebläse- und Gasmaschinen verbinden und eine unmittelbare Anschließung der Gasmaschine an Gebläsecylinder gestatten. Es sind dies die Lenker-Ventile von Lang-Hörbiger<sup>1)</sup> und die rückläufigen Ventile von Riedler-Stumpf<sup>2)</sup>.

An den Vortrag von Lürmann schließt sich der von Meyer<sup>3)</sup> an. Während Lürmann die Frage mehr vom hüttenmännischen Standpunkt behandelt, berichtet Meyer darüber vom motoren-technischen Standpunkt aus.

Als Ergänzung zu diesen beiden Vorträgen sind noch einige Veröffentlichungen anzuführen.

Unter dem Titel: „Zur Ausnutzung der Hochofengase“ hat Zeyringer<sup>4)</sup> eine Abhandlung geschrieben. Nach einer kurzen Besprechung derjenigen Factoren, welche erfahrungsgemäß die Menge und Qualität der Gichtgase beeinflussen, erörtert der Verfasser die Frage der Ausnutzung der Hochofengase an einem Beispiel aus der alpinen Holzkohlenroheisenerzeugung.

Außer den oben genannten Ventilen für raschlaufende Gebläsemaschinen, welche sich für durch Gasmaschinen betriebene Gebläse eignen, sind jetzt auch solche Ventile auf dem Washington Meeting der „American Society of Mechanical Engineers“ vorgeführt worden, worüber in Stahl und Eisen berichtet wird<sup>5)</sup>.

Zuletzt ist noch eine interessante Abhandlung von Riedler zu erwähnen. Derselbe verbreitet sich zunächst ganz allgemein über die neuen Aufgaben des Kraftbetriebes in Hüttenwerken und geht dann über zur Besprechung der Aenderungen im Gebläsebau, welche zum Theil vorgenommen worden sind, zum Theil noch vorgenommen werden müssen, um den modernen Anforderungen zu entsprechen<sup>6)</sup>.

In der Begichtung von Hochofen sind Neuerungen eingeführt worden, um zwecks Erzielung besserer Schmelzergebnisse die Eisenerze und das Brennmaterial so aufzugeben, daß erstere mehr am Umfange des Schachtes vertheilt werden. Diese Begichtung wird durch Anordnung zweier concentrisch in den gebräuchlichen Gasfang eingefügter Cylinder erreicht. In den inneren Cylinder wird der Brennstoff eingetragen, während die Beschickung in den Zwischenraum beider Cylinder kommt<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 87267. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 99898. — <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 517. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 664. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 1052. — <sup>6)</sup> Ibid. 1899, S. 761. — <sup>7)</sup> Ibid. 1899, S. 9.

Eine Beschreibung der mechanischen Aufbevorrichtung von Walter Kennedy giebt Lürmann. Dieselbe hat einen als abgestumpften Kegel ausgebildeten zweiten Gasabschluß, welcher die Verhütung der sonst bei dem Aufgeben unvermeidlichen Gasverluste verhindern soll<sup>1)</sup>.

Ueber Windformen für Hochöfen handelt ein Vortrag, den Hartmann auf dem October-Meeting des American Institute of Mining Engineers gehalten hat. Der Vortrag sowohl, als die sich anschließende Discussion enthielten manches Bemerkenswerthe. Lürmann berichtet hierüber in Stahl und Eisen<sup>2)</sup>.

Einen Gashochofen zur Darstellung von Fluß- und Roheisen hat sich Tschernoff patentiren lassen. In der Rast dieses Hochofens wird das Erz durch auf 1000 bis 1200° C. erhitztes Generatorgas reducirt und dann in dem erweiterten Gestell durch eingeführte Gas- und Luftströme geschmolzen, so daß Eisen und Schlacke in einen Vorherd fließen, wo die weitere Verarbeitung eventuell zu Flußeisen erfolgen kann<sup>3)</sup>.

Eine ausführliche Beschreibung des pneumatischen Pyrometers von Uehling und Steinbart giebt Stahl und Eisen. Die Wirkung desselben beruht auf Erscheinungen, die beim Durchströmen von Gasen durch kleine Oeffnungen auftreten. Das Pyrometer soll sich auf größeren amerikanischen Hochöfen eingebürgert haben<sup>4)</sup>.

Ein in seinen Grundzügen diesem Pyrometer sehr ähnlicher Apparat ist das Gascomposimeter von Uehling und Steinbart. Dasselbe dient zur selbstthätigen Ermittlung und Registirung des Kohlensäuregehaltes und ist von Steinbart am Vorabend der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in einem Vortrag vor der „Eisenhütte“ ausführlich erläutert worden<sup>5)</sup>.

Wüst<sup>6)</sup> berichtet über einen neuen amerikanischen Schlackenreinigungsapparat. Derselbe besteht in einer Vorrichtung zum mechanischen Entfernen der Schlackenkrusten im Gegensatz zu der bisher gebräuchlichen Methode, nach der dieselben ausgemeißelt wurden. Der Apparat ist höchst einfach und läßt sich an jedem Schlackenwagen ohne erhebliche Kosten anbringen.

Kämmerer behandelt das v. Forell'sche Verfahren zur Herstellung von Portlandcement aus Hochhofenschlacke. Bei demselben werden Schlacke und Kalk durch die Abgase des eigens dazu construirten Brennofens ausgeglüht. Das auf solche Weise gewissermaßen mürbe gemachte Rohmaterial wird dann gemahlen und direct, ohne erst in Ziegel geformt zu werden, gebrannt. Die

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 771. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 607. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 101952; Stahl u. Eisen 1899, S. 544. — <sup>4)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 431. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 500. — <sup>6)</sup> Ibid. 1899, S. 721.



Anlagekosten sollen bedeutend geringer sein gegenüber denjenigen der bisherigen Verfahren<sup>1)</sup>).

Ueber elektrische Reduction von Eisenerzen nach dem Verfahren von Stazzano liegen Mittheilungen vor. Auf den Werken der englisch-römischen elektrischen Gesellschaft ist ein Stazzano-Ofen versuchsweise aufgestellt worden. Die Ergebnisse der hier vorgenommenen Versuche sollen sehr günstige gewesen sein<sup>2)</sup>).

Ueber Koksfabrikation handeln die nachstehend angeführten Arbeiten:

Ein Aufsatz in Stahl und Eisen behandelt den heutigen Wettbewerb der in- und ausländischen Koksöfensysteme. Es ergibt sich aus diesen Ausführungen, daß von allen Ofensystemen eigentlich nur die Semet-Solvay'schen und die Otto'schen Unterfeuerungsöfen zu einer umfangreichen Einführung gelangt sind und zwar erstere namentlich im Auslande, letztere im Inlande<sup>3)</sup>).

Elsner<sup>4)</sup> beschreibt die Koksöfen von Dr. v. Bauer. Diese Oefen können benutzt werden als gewöhnliche Koksöfen, als Condensationsöfen und mit gemischtem Betriebe.

Beim directen Betriebe werden die Gase durch Oeffnungen zuerst in Sammelcanäle und aus diesen dann in die Verbrennungszüge geführt.

Beim indirecten Betriebe gelangen die gereinigten Gase vom Gasometer in die Sammelcanäle und von da in die Züge.

Beim gemischten Betriebe mischen sich die Gase vom Gasometer mit den Gasen der nicht in Exhaustirung begriffenen Oefen in den Sammelcanälen und gelangt das Gemenge dann durch Oeffnungen, wie in den beiden ersten Fällen, in die Verbrennungszüge.

In allen drei Fällen erhalten die Züge stetig gleichartige Gase bzw. Gasgemische. Der wesentliche Vortheil dieser Oefen ist, daß die zur Heizung nöthige Gaszufuhr besser geregelt werden kann, und daß man sich nach Möglichkeit dem natürlichen Vorgange hinsichtlich der Gas- und Luftmenge anzupassen sucht. Die Leistung wird als eine sehr große bezeichnet. Ein Ofen soll in 48 stündigem Betriebe eine Jahresausbeute (360 Tage) von 1186,5 Tonnen Koks ergeben haben.

Das Theisen'sche Verfahren zur Reinigung der als Hüttengase (<sup>2)</sup>) bezeichneten Koksofengase und die Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus der Steinkohle wird von Simmersbach<sup>5)</sup> beschrieben. Das Princip dieses Verfahrens beruht darauf, daß die zu reinigenden Gase mit dünnen Schichten eines Aufsaugemittels in eine kräftige Wechselwirkung gebracht

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1087. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1899, Rep. S. 11; L'industrie électr.-chim. 2, 87 (1899). — <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1055. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 361. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 57.

werden. Dieses wird dadurch erreicht, daß man das Gas durch Centrifugalkraft zwangsweise gegen die Aufsaugeschicht preßt und über und durch dieselbe streichen läßt. Die Apparate brauchen nur kleine Dimensionen, um ihren Zweck zu erreichen. Die Betriebskraft ist nicht größer, wie bisher, zumal die Exhaustoren wegfallen. Sowohl für die Reinigung der Hochofengase, als auch für die Verarbeitung der Koksofengase unter Gewinnung der Nebenerzeugnisse bietet das Theisen'sche Verfahren so viele Vortheile, daß es wohl bald auf Hütten- und Koksanlagen zur Einführung gebracht werden wird.

Die Verwendung von Koksofengas zu Beleuchtungszwecken wird an verschiedener Stelle in Stahl und Eisen behandelt. Die Benutzung von Koksofengas zur Beleuchtung der eigenen Anlage ist schon versucht worden, als man die Koksöfen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse einführte, doch war durch dasselbe, da man das Gas nicht carburirte, eine genügende Beleuchtung nicht zu ermöglichen. Erst in den letzten Jahren fing man an, das Gas in dieser Weise zu verbessern und es wird jetzt an vielen Orten in Belgien, Niederschlesien und in Westfalen Koksofengas an Abnehmer verabfolgt oder es werden dafür Vorbereitungen getroffen.

In Amerika hat die Verwendung von Koksofengas zu Beleuchtungszwecken schon seit dem Jahre 1897 stattgefunden. Anlässlich der Erbauung einer neuen großen Anlage in Boston sind die Gase, welche die hierfür zur Verfügung stehenden Kohlen bei der Verkokung in einem Otto-Hoffmann'schen Ofen liefern, von Dr. Schniewind auf der „United Coke and Gas Company, Glassport Pa.“ untersucht worden.

Diese höchst interessanten Untersuchungen<sup>1)</sup> werden durch graphische Darstellungen veranschaulicht und ausführlich beschrieben. Hiernach sind drei verschiedene aus einander zu haltende Perioden zu unterscheiden. Die erste Periode von ca. 9 Stunden liefert Gas, welches entsprechend gereinigt sofort zu Leuchtzwecken benutzt werden kann. Das Gas der zweiten Periode von 22 Stunden hat wenig Leuchtkraft, der Heizwerth ist aber noch genügend stark, so daß es sich gut zur Heizung der Oefen eignet. Das Gas der letzten Periode hat wenig Leuchtwert, auch der Heizwerth nimmt stark ab. Es läßt sich aber wegen des hohen Wasserstoffgehaltes mit Benzol oder Oeldampf gut carburiren.

In der Praxis würde man wegen der großen Schwierigkeit, für jedes Gas besondere Leitungen und Aufbewahrungsräume herzurichten, nur zwei Gassorten unterscheiden und zwar das zuerst entstehende als Leuchtgas und das nachfolgende als Heizgas.

---

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 179.

Untersuchungen des Koksofengases, die auf den Oefen der Zeche Mathias Stinnes ausgeführt wurden, ergaben ähnliche Ergebnisse, wie in der Bostoner Anlage<sup>1)</sup>.

Außer zu Beleuchtungszwecken ist die Frage angeregt worden, das Koksofengas auch als Kraftgas für Gasmaschinen anzuwenden.

Dieses geschah durch Disdier<sup>2)</sup>, welcher auf dem Meeting des Iron and Steel Institute im Frühjahr einen Vortrag hielt, in welchem er vorschlug, die Hochofengase zur Heizung der Koksöfen und die Koksofengase in den Gasmaschinen zu verwenden.

Hierdurch angeregt, stellt von Jhering<sup>3)</sup> auf Grund der beim Betriebe mit Hochofengasen gewonnenen Resultate und der chemischen Zusammensetzung der Koksofengase einen Vergleich an, welche Leistung von dem Motor in beiden Fällen zu erwarten sei. Es ergibt sich aus den angeführten Berechnungen, daß man für's Erste die Verwendung aller Koksofengase zu motorischem Betriebe vom wirthschaftlichen Standpunkte nicht als vortheilhafter bezeichnen kann. Es ist auch fraglich, ob das Verhalten des Hochofenstaubes die Anwendung der Hochofengase zum Heizen der Koksöfen überhaupt gestattet.

Ueber Winderhitzung sind folgende Veröffentlichungen hervorzuheben:

Stevenson und Evans haben einen steinernen Winderhitzer mit eisernem Unterbau construirt, welcher eine gleichmäßiger Erhitzung des Windes ermöglichen soll. Lürmann berichtet hierüber in Stahl und Eisen<sup>4)</sup>.

Ein Verfahren zum Ausgleichen der Temperatur heißer Gase ist von den englischen Ingenieuren Giers und Harrison in Deutschland patentirt worden. Die Gebläseluft wird hier ebenfalls, wie auch sonst gebräuchlich, in Wärmespeichern, die durch Abgase aus dem Schmelzofen erhitzt werden, auf eine hohe Temperatur gebracht, außerdem aber wird die Gebläseluft auf dem Wege von den Winderhitzern zum Schmelzofen durch eine mit Mauerwerk ausgesetzte Kammer geleitet. Hierdurch wird ein steter Wärmeausgleich hergestellt, indem durch das Mauerwerk dieser Kammer überschüssige Wärme von über eine mittlere Temperatur erhitzter Gebläseluft abgegeben wird, welche so aufgespeichert und an diejenige Gebläseluft abgegeben werden kann, deren Temperatur niedriger ist, als jene angenommene mittlere Temperatur. Es ist anzunehmen, daß dieser höchst sinnreich erdachte Ausgleicher, der den Betrieb zu einem sehr gleichmäßigen macht, in der Praxis gute Dienste leisten wird<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 614. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 533. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 818. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 572. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 273.

Ueber den Gießereibetrieb handeln folgende Arbeiten:

Moldenko bespricht den Schmelzpunkt des Gufseisens in einem Vortrage, den er vor der „Pittsburg Foundrymen Association“ gehalten hat. Er schildert zunächst den von ihm zu den Schmelzpunktsbestimmungen benutzten Apparat und geht dann über zu seinen Versuchen, die er mit 73 Probestücken der verschiedensten Eisensorten vorgenommen. Durch Tabellen werden die erhaltenen Resultate veranschaulicht. Mit wenigen Ausnahmen steigt hiernach der Schmelzpunkt, sobald der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff fällt, gleichviel wie hoch sich der Gehalt an Graphit beläuft<sup>1)</sup>.

Von dem Verein amerikanischer Gießereien ist neuerdings ein Ausschufs zur Feststellung einheitlicher Prüfungsverfahren für Gufseisen gebildet worden. Man hat sich dort entschlossen, das Gufseisen gemäß seiner wichtigeren Verwendung in Gruppen einzutheilen. Ledebur berichtet über die bisher angestellten Versuche<sup>2)</sup>.

Ein Vortrag von Dürre auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisengießereien behandelt den Hochofengufs und den Kupolofengufs mit besonderer Beziehung auf einzelne Fabrikate<sup>3)</sup>.

### Die Darstellung des schmiedbaren Eisens, seine Behandlung und Verarbeitung.

Im Vordergrunde des Interesses steht der Martinprocefs, welcher immer mehr an Bedeutung gewinnt.

In einem bemerkenswerthen Vortrage, den Archibald P. Head<sup>4)</sup> in der Versammlung des „Iron and Steel Institute“ am 5. Mai 1899 in London gehalten hat, sind Mittheilungen über kippbare Martinöfen dem Institute vorgelegt worden. Der Redner schildert zunächst den Campbell-Drehofen, der um seine eigene Achse gedreht wird, und den Wellmann-Kippofen, welcher nach vorne gerollt oder gekippt wird, und geht dann über zu einer eingehenden Schilderung der neuesten Anordnung dieser Wellmann'schen Kippöfen, welche für die neuen Werke der „Alabama Steel and Shipbuilding Co.“ in Ensley bei Birmingham entworfen werden. Sowohl Campbell-Drehöfen, als auch Wellmann-Kippöfen sind schon an verschiedenen Stellen im Betriebe. Nach Ansicht des Verfassers ist mit den Kippöfen ein Fortschritt in der Stahlfabrikation gemacht, der für die Zukunft derselben von weitgehendstem Einfluß zu werden verspricht.

Unter dem Titel „Martiniren“ bei Verwendung eines sehr hohen Procentsatzes weichen Roheisens ohne Erzzusatz hat Sattmann<sup>5)</sup> eine höchst interessante Abhandlung veröffentlicht.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 18. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 718. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 984. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 536. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 956.

Mit der starken Zunahme des Martinbetriebes ist der Bedarf an Alteisen und Abfällen derart gestiegen, daß in manchen Gebieten schon ein empfindlicher Mangel an diesem Einsatzmaterial zu constatiren ist. Da der theilweise Ersatz des Zusatzes an gefrischtem Eisen durch taugliche Eisenerze nicht immer vortheilhaft, andererseits das Vorfrischen des Roheisens im Convector aus ökonomischen Gründen oft nicht zulässig ist, so schlägt der Verfasser ein Verfahren vor, welches bezweckt, mit einem weißen, weichen Roheisen, bei Verwendung eines minimalen Zusatzes von gefrischtem Eisen, zu martiniren. Das Roheisen, welches nur einen verhältnißmäßig geringen Gehalt an abzuscheidenden Elementen enthält, wird durch eine kräftig oxydirende Flamme vorgefrischt. Um die Wirkung der letzteren möglichst auszunutzen und den Proceß zu beschleunigen, wird das Metall in geringen Mengen und in vertheiltem Zustande dem Einfluß der oxydirenden Flamme ausgesetzt.

Dieses wird erzielt, indem man das im Hochofen gewonnene Roheisen allmählich abfließen und durch ein gedecktes Gerinne in den Vorfrischherd eintreten läßt. In dem letzteren, welcher auch mit dem Martinofen in Verbindung ist, wird das abfließende Roheisen, welches sich daselbst in dünner Schicht ausbreitet und den Herd langsam passirt, der oxydirenden Einwirkung der Stichflamme ausgesetzt. Durch eine am Boden basisch ausgemauerte Rinne steht der Frischherd mit dem Martinofen in Verbindung.

Die geringe Menge von gefrischtem Einsatzmaterial, welche in die Martinöfen in fester Form eingetragen wird, liefert der Frischherd an den Sonntagen, wenn die Martinhütte außer Betrieb ist.

Die Vortheile, welche Sattmann für sein Verfahren in Anspruch nimmt, werden von den Herren Daelen und Pszcolka<sup>1)</sup> in Frage gestellt und so entstand zwischen diesen beiden Herren und Sattmann eine Polemik, die manche interessante Mittheilung enthält.

Ueber den Mangangehalt beim sauren Martinproceß hat Matthewman auf der Versammlung des „West of Scotland Iron and Steel Institute“ am 17. Februar 1899 einen Vortrag gehalten. In demselben bespricht er die Zusammensetzung der Ofenschlacke, den Mangangehalt der Erze und verbreitet sich ferner über den Einfluß des Mangans auf die Schmelzdauer, auf das Ausbringen und auf die Haltbarkeit des Herdes. Einem Roheisen von einem Mangangehalt bis zu 3 Proc. schreibt der Redner keinen nachtheiligeren Einfluß zu als dem schmelzenden Schrott, dagegen sollen noch reichere Roheisensorten sehr nachtheilig wirken. Der Mangangehalt der Erze ist nach Matthewman weniger wichtig als derjenige des Roheisens<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1173. — <sup>2)</sup> The Journ. of the West of Scotland Iron and Steel Institute 1899, Nr. 5, Februar; Stahl u. Eisen 1899, S. 574.

Ueber das Verhalten des Schwefels bei der Flußeisenerzeugung hat Stille Untersuchungen bei einem sauren Martinofen angestellt, welche im Hinblick auf die verschiedenen Ansichten, die über diesen Punkt herrschen, von großem Interesse sind. Nach den Beobachtungen des Verfassers ist die Schwefelmenge, welche das Eisen beim sauren Martinproceß aus den Steinkohlen aufnimmt, nicht proportional der Zeit. Im Gegentheil, während des größten Theiles der Chargendauer findet eine Entschwefelung des geschmolzenen Metalles statt, erst gegen Ende des Processes ist eine Schwefelaufnahme zu constatiren<sup>1)</sup>.

Howe<sup>2)</sup> verbreitet sich über den Bertrand-Thiel-Proceß. Diese Varietät des Martinprocesses wird angewendet, wenn Roheisen ohne oder mit wenig Abfalleisen verschmolzen wird. Bei diesem Proceß wird das Roheisen in einem Ofen eingeschmolzen, wo die Hauptmenge des Phosphors und Siliciums durch eine ziemlich saure Schlacke entfernt wird, und dann in einen zweiten tiefer stehenden Ofen abgestochen, wo inzwischen Abfalleisen und Erz eingeschmolzen worden sind. Hier erfolgt dann bald die Beendigung der Raffination, wobei die Schlacke nur noch so basisch zu sein braucht, daß der Rest des Phosphors entfernt wird. Die größere Schnelligkeit und das höhere Ausbringen erklärt sich durch den größeren im Ofen verfügbaren Raum, weil weniger Schlacke erzeugt wird. Die Temperatursteigerung soll auch eine höhere sein in dem Moment, wo sich beide Chargen vermischen.

Ein 50-t-Siemens-Martinofen der Barrow Stellworks wird in Stahl und Eisen durch Text und Abbildungen erläutert<sup>3)</sup>.

Bezüglich des Converterbetriebes ist eine Arbeit von Wiborgh<sup>4)</sup> zu erwähnen. Dieselbe behandelt die Anwendung von warmem Wind beim Bessemern. Der Verfasser führt aus, daß die Erwärmung des Bessemerwindes durch einen Wärmeapparat von gleicher Art, wie die Regenerativapparate, welche bei den Hochöfen angewendet werden, nicht so schwierig ist, wie es auf den ersten Blick erscheint. Der Bessemerwinderhitzer würde nur verhältnißmäßig geringe Dimensionen annehmen, wie es der Verfasser durch eine ungefähre Berechnung des Apparates zu beweisen sucht.

Die Winderhitzer müßten so eingerichtet werden, daß die Windtemperatur nach Belieben verändert werden könne. Dann hätte man einen ausgezeichneten Regulator, um weder zu warmen noch zu kalten Stahl zu erhalten, ohne daß man nöthig hätte, dem Metallbade irgend welche fremde Stoffe zuzusetzen.

Unter dem Titel „Verbesserter Martinstahl oder Tiegel-

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 325. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg., Rep. 1899, S. 288; Eng. and Min. Journ. 68, 276 (1899). — <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1016. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 13.

stahl“ hat Thallner<sup>1)</sup> eine höchst interessante Arbeit veröffentlicht, welche die Ziele, Aufgaben und die Bedeutung der Tiegelstahlfabrikation eingehend schildert.

Nach Ansicht des Verfassers kann Martinstahl wohl ebenso als Werkzeugstahl Verwendung finden, wie Tiegelstahl, doch muß er dann auch aus bestem Rohstoff hergestellt, frei von Fabrikationsfehlern sein und mit gleicher Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit behandelt werden wie der Tiegelstahl.

Hierzu sind beim Gießen besondere Vorkehrungen nöthig, ferner kommt der Aufwand für exacte und schöne Ausführung der Walz- und Schmiedearbeit hinzu, und daß der Ausfall von verdorbenem Stahl stets größere Qualitäten als beim Tiegelofen betrifft. So geht der Betrieb der verbilligenden Vortheile der Massenfabrikation fast ganz verloren und es kann dieser Stahl nicht wesentlich billiger in den Handel gebracht werden als Tiegelstahl.

Der Verfasser schildert die Materialien, welche zur Tiegelstahlfabrikation Anwendung finden, wenn durch Tiegelschmelzen lediglich eine Verbesserung billig zu erlangender Einsatzmaterialien oder wenn die Herstellung von Stahl höchsten Qualitätswerthes erstrebt wird und verbreitet sich dann über die in einzelnen Fällen nachweisbaren Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung des Tiegelstahls und der zu demselben verwendeten Rohstoffe für solchen Werkzeugstahl, welcher den anerkannt besten Ruf genießt.

Zum Schlufs wird noch des Näheren auf die Gefügebesechaffenheit des Werkzeugstahles eingegangen, welche ja in Folge der aus ihr abzuleitenden physikalischen Eigenschaften oft in höherem Mafse die Güte des Stahles beeinflusst als die chemische Zusammensetzung.

O. Simmersbach-Zabrze<sup>2)</sup> verbreitet sich über die Haltbarkeit der Stahlwerks-Coquillen. Der Verfasser führt zunächst aus, welche Bedeutung die verschiedenen Bestandtheile des zu den Coquillen verwandten Gußeisens haben. Demnach kann für die chemische Zusammensetzung als Norm gelten:

Si	1,6 bis 3,0	S	0,075	} als Maximum.
C	3,3 „ 4,4	P	0,125	
Mn	0,5 „ 1,1	Cu	0,125	

Namentlich beim Schwefel muß man streng darauf achten, daß der Gehalt nicht über die hier angegebene Grenze steigt. Der Einfluß des Phosphors ist weniger kräftig, jedoch auch nicht zu unterschätzen. Ein nicht übermäßiger Mangangehalt ist unter Umständen sogar vortheilhaft.

So wichtig die chemische Zusammensetzung der Coquillen für die Güte derselben ist, so darf auch das Einhalten einer bestimmten

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, 868 u. 914. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 10.

Wandstärke nicht vernachlässigt werden. Ferner ist das Gießen und ein richtiges gleichmäßiges Abkühlen von großer Bedeutung.

Die „Saarbrückner Gussstahlwerke“ sind in Wort und Bild in Stahl und Eisen beschrieben worden. Es stellt diese Stahlgießerei, die vor zwei Jahren in Burbach bei Saarbrücken errichtet worden ist, eines der neuesten und bestdisponirten Werke dar<sup>1)</sup>.

Einige interessante Mittheilungen sind von Davis und Wheeler über die Darstellung des schmiedbaren Gusses in den Vereinigten Staaten gemacht worden, worüber Ledebur referirt<sup>2)</sup>.

Unter dem Titel „Stahlhärten in früheren Zeiten“ giebt Vogel einen willkommenen Beitrag zur Geschichte des Eisens<sup>3)</sup>.

Ueber den Sauerstoffgehalt des Stahles verbreitet sich Romanoff. Derselbe hat nach der Ledebur'schen Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs Versuche angestellt, deren Resultate er bespricht. Interessant sind auch die Bemerkungen, die Ledebur selbst dieser Abhandlung beifügt<sup>4)</sup>.

Ein Verfahren, auf elektrischem Wege Stahl herzustellen, ist von Gérard angegeben worden. Hiernach wird das Eisen durch den elektrischen Strom beim Eintritt in einen hohen Cylinder geschmolzen und zerstäubt, um alsdann beim Herabfallen in demselben durch eingeblasene heiße Luft raffinirt zu werden. Der Proceß ist continuirlich gedacht<sup>5)</sup>.

Von dem Walzwerksbetrieb handeln nachstehende Veröffentlichungen:

Ueber die Motoren zum Antrieb der Walzenstraßen sprach Kiesselbach auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im April. Der Redner schildert in interessanter und anregender Weise den heutigen Stand des Walzenzugmaschinenbaues. An den Vortrag schloß sich eine Discussion, die manches Wissenswerthe zeitigte<sup>6)</sup>.

Zu erwähnen ist ferner ein Aufsatz von Ehrhardt, der über Reversirmaschinen für Walzwerke handelt und zum Theil gegen, von Kiesselbach in seinem Vortrag gemachte, Ausführungen gerichtet ist<sup>7)</sup>.

Lasche verbreitet sich über den elektrischen Antrieb in Hütten- und Walzwerken. Seine Ausführungen zeigen, daß auf dem Gebiete des elektrischen Antriebes von Walzenstraßen jedenfalls schon Anhaltspunkte vorhanden sind, und daß für eine große Anzahl von Walzenstraßen die, für den Betrieb zu stellenden, Bedingungen mit den Eigenschaften des Elektromotors sich decken<sup>8)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1003. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 366. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 242. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 265. — <sup>5)</sup> Chem.-Ztg., Rep. 1899, S. 71; L'Industrie électrochim. 3, 7 (1899). — <sup>6)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 405. — <sup>7)</sup> Ibid. 1899, S. 859. — <sup>8)</sup> Ibid. 1899, S. 905.



In dem neuen Drahtwalzwerk der Ashland Steel Company liegt eine Anlage vor, die mit den neuesten Einrichtungen versehen ist. Der Grundgedanke, welcher bei derselben zur Durchführung gelangt ist, ist die vollständige Ausnutzung der in den vierzölligen Knüppeln aufgespeicherten Wärme. Durch die vollständige Ausnutzung der Knüppelhitze soll mindestens die Hälfte des sonst zum Wärmen der Knüppel nöthigen Brennmaterials erspart werden<sup>1)</sup>.

Zuletzt sei noch eine Abhandlung von Sattmann erwähnt, welche beachtenswerthe Mittheilungen über eine geeignete Form der Oefen zum Erwärmen von Flusseisen- und Flusstahlblöcken, sowie über günstige Walzwerkseinrichtungen selbst enthält<sup>2)</sup>.

### Metallurgie des Aluminiums.

Die Aluminiumproduction ist auch im verflossenen Jahre bedeutend gestiegen und es liegen Berichte vor sowohl über Erweiterungen der bestehenden Betriebe, als auch über Neugründungen<sup>3)</sup>.

Hinsichtlich der Aluminiumdarstellung selbst sind keine Neuerungen veröffentlicht worden, wohl aber liefert die Literatur Besprechungen über die verschiedene Verwendbarkeit dieses Metalles.

Große Mengen Aluminiums werden in der Stahlfabrikation verwandt, wo es, in geringem Procentsatze zugefügt, das Kochen des Stahles beim Gießen verhindert und die Legirung des Nickels und anderer Metalle mit dem Stahl begünstigt<sup>4)</sup>.

Ferner wird voraussichtlich immer mehr Aluminium für das Goldschmidt'sche Reductions- und Erhitzungsverfahren gebraucht werden. Goldschmidt<sup>5)</sup> berichtet selbst auf einer Versammlung der Elektrochemiker in Göttingen über weitere Einzelheiten seines Verfahrens, namentlich, soweit dasselbe in der Technik Anwendung finden kann. Es ist gelungen, Metalle in großem Maßstabe und in reinstem Zustande zu gewinnen, die bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden waren. Ferner scheint sich die Verwendung dieses Verfahrens, um Wärme für die Metallbearbeitung zu erzeugen, als immer aussichtsvoller zu gestalten. So ist es gelungen, defecte Stellen an Stahlgußstücken auszubessern, was bisher weder mit Benutzung eines Kohlenfeuers noch durch elektrische Erhitzung ermöglicht werden konnte. — Ferner leistet das Verfahren gute Dienste bei dem Zusammenschweißen von Straßenbahnschienen und von eisernen Röhren.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen, S. 316; Iron Age 1890, Nr. 6. — <sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 72. — <sup>3)</sup> Eng. and Min. Journ. 1900, S. 50. — <sup>4)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 546. — <sup>5)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 677.

Im letzten Jahresbericht wurde schon der Möglichkeit gedacht, Aluminium für elektrische Leitungen zu benutzen. Im verflossenen Jahre nun, wo die Kupferpreise so gewaltig in die Höhe getrieben worden waren, hat man für diesen Zweck mit Erfolg das rothe Metall durch Aluminium ersetzt<sup>1)</sup>.

Auch die Bedeutung des Aluminiums für die Legirungstechnik scheint im Wachsen begriffen zu sein.

Die Legirungen des Aluminiums mit dem Magnesium, „Magnalium“ genannt, sind durch Dr. Mach in Wien in langjähriger Thätigkeit auf ihre Eigenschaften geprüft worden. Durch den Zusatz von geringen Mengen Magnesium zum Aluminium erhält man eine Legirung, die sich aufs leichteste bearbeiten läßt, während Aluminium allein jeglicher Bearbeitung durch schneidende Werkzeuge einen passiven Widerstand entgegengesetzt. Ziehen wir in Betracht, daß das Magnalium ausserdem noch verschiedene andere werthvolle Eigenschaften besitzt, wie grofse Festigkeit und Härte, so ist anzunehmen, daß dasselbe berufen ist, eine hervorragende Rolle in der Technik zu spielen<sup>2)</sup>.

Eine zweite Legirung des Aluminiums, die Besprechung findet, ist das „Partinum“, eine Aluminium-Wolfram-Legirung, deren procentische Zusammensetzung je nach der Verwendung wechselt. Es soll gröfsere Widerstandsfähigkeit besitzen als das Aluminium selbst und findet seit Kurzem in ausgedehntem Mafse zum Bau von Motorfahrzeugen etc. in Frankreich Verwendung<sup>3)</sup>.

### Metallurgie des Bleies.

Das Jahr 1899 war für den Bleimarkt ein günstiges. Die Nachfrage nach diesem Metall war überall eine gesteigerte. Der Durchschnittspreis betrug 15 Pfd. Sterl. 1 sh. 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, d. gegen 13 Pfd. Sterl. 1 sh. 10 d. im Jahre 1898<sup>4)</sup>.

Hinsichtlich des Bleihüttenbetriebes sind nachstehende Veröffentlichungen zu erwähnen:

v. Ernst<sup>5)</sup> berichtet über eine neue Bleierzröstmethode. Dieselbe gründet sich auf die Erfahrung, daß sich in einem innigen Gemenge von Bleiglanz und einem alkalischen Oxyde, wie z. B. Kalk, wenn man es in einem Flammofen auf etwa 700° C. erhitzt und dann auf 500° C. abkühlt, viel Bleisulfat bildet.

Läfst man die Masse dann in einem Converter von einem Luftstrom durchstreichen, so erhöht sich die Temperatur des Gemenges so stark, daß eine chemische Reaction zwischen Schwefelblei, schwefelsaurem Blei, Kalk und dem Sauerstoff der Luft ein-

<sup>1)</sup> Eng. and Min. Journ. 1900, S. 2; Stahl u. Eisen 1899, S. 899. —

<sup>2)</sup> Techn. Rundschau 14. März 1900. — <sup>3)</sup> Ind. and Iron 27, 217 (1899). —

<sup>4)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 36. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 619.

tritt, aus welcher ein entschwefeltes, compactes und für die weitere Verarbeitung sehr geeignetes Product resultirt.

Die Wirkung des Kalkes ist eine katalytische. Sie ist jener des Platinschwammes bei der Umwandlung der schwefigen Säure in Schwefelsäureanhydrid zu vergleichen. Die Menge des erzeugten Bleisulfats ist dem Sauerstoff des angewendeten Kalks proportional. Die Temperatur darf nicht unter 450° sinken.

In der Hütte zu Pertusala, im italienischen Bergamtsbezirk Carrara, hat sich gezeigt, daß nach dieser Methode die Entschwefelung des Bleiglanzes, auch wenn er mit anderen Schwefelmetallen vermischt ist, vollkommen gelingt. Es soll eine Ersparung von fast der Hälfte an Brennmaterial, Arbeiterlöhnen und an Geräthen erzielt werden.

Den Silber-, Blei- und Zinkerzbergbau von Broken Hill in Neu-Süd-wales beschreibt Eisfelder<sup>1)</sup>. Die oxydischen Erze werden dort unter Zuschlag von Eisenstein und Kalkstein in Water-jacket-Hochofen auf Werkblei und Bleistein verschmolzen. Die geschwefelten Erze werden erst einer Aufbereitung unterworfen. Der gewonnene Bleischliech wird abgeröstet (ohne Sinterung) und mit kieselensäurehaltigen Carbonaterzen, Kalkstein, Eisenstein und Schlacken im Water-jacket-Ofen auf Werkblei und Schlacken verschmolzen.

Kloz<sup>2)</sup> beschreibt einen von ihm construirten Ofen für Bleizinkerze. Derselbe ist ein Wassermantelofen von rechteckigem Querschnitt. Der Tiegel selbst ist unabhängig vom Schacht und kann auf einem niedrigen Wagen herangefahren werden, um dann an den Schacht, der für sich durch Stützen gehalten wird, angeschraubt zu werden. Dadurch ist das bei den stark zinkhaltigen Erzen nöthige öftere Ausräumen und Auskratzen des Ofens bedeutend erleichtert.

Außerdem hat der Ofen eine neue Art Wassermantel. Letzterer besteht aus zickzackförmig gebogenen Gasröhren von einem Zoll Durchmesser, welche in einem von Sand ausgefüllten Gebäude sich befinden. Der Wasserverbrauch soll hier ein geringerer sein, auch ist die Regulirung des Wasserzulaufs weniger von Bedeutung.

Das Verfahren von Ganelin<sup>3)</sup> zur Verarbeitung von Blei-Zink-Silbersulfiden besteht darin, daß die gepulverten Erze mit geschmolzenem Zinkchlorid-Chlornatrium und metallischem Zink in einem mit Rührwerk versehenen Eisengefäße behandelt werden.

Das Chlorzink verwandelt das Schwefelblei und Schwefelsilber zunächst in Chloride unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelzink, während das ursprünglich in den Erzen vorhandene Schwefelzink

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 205, 229, 253, 277, 301, 325. —

<sup>2)</sup> Eng. and Min. Journ. 1899, S. 379. — <sup>3)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 177.

unverändert bleibt. Durch das metallische Zink wird alsdann das Blei und Silber aus den gebildeten Chloriden unter gleichzeitiger Rückbildung des Chlorzinks ausgeschieden. Das Blei nimmt das Silber auf und sammelt sich am Boden des Schmelzgefäßes, während das Schwefelzink im Doppelsalz suspendirt bleibt.

Ueber eine Feuchtigkeit, die sich aus dem Rauch der Bleihochöfen abscheidet, hat Malvern W. Iles Studien auf den bekannten Globe Smelting-Werken gemacht. Dieselbe enthielt hauptsächlich Sulfate des Eisens, Mangans, Zinks, des Natriums, Kaliums und des Ammoniums, ferner Chlornatrium, arsenige Säure, freie Schwefelsäure, sowie schweflige Säure<sup>1)</sup>.

Ein mechanischer Röstofen ist Landsberg jun. in Stolberg, Rheinland, patentirt worden. Zwischen zwei mit den Rückseiten einander zugekehrten Röstöfen ist ein mit Schienengeleise versehener Canal angebracht, der zur Abführung der Röstgase nach dem Schornstein und zur Vorröstung der Erze dient. Durch diesen Canal wird mittelst hydraulischer Vorrichtung eine Anzahl Wagen, welche eine ununterbrochene Röstsohle bilden und die zu röstenden Erze tragen, zu den Fertigröstöfen hin vorgeschoben. Die während des Passirens durch den Canal vorgerösteten Erze werden zuletzt in die Röstöfen geschaufelt und dort fertig geröstet, während die leeren Wagen herausgehoben und durch frisch beladene ersetzt werden<sup>2)</sup>.

Asbeck veröffentlicht Ergebnisse, die sich beim Rösten und Auslaugen australischer und schwedischer blendehaltiger Bleierze auf der Hütte zu Niederfischbach ergeben haben<sup>3)</sup>.

Ueber zweckmäßiges Probenehmen von Werkblei aus den Wassermantelöfen verbreitet sich Roberts in einem Aufsatz, worin er seine in einer siebenjährigen Thätigkeit gewonnenen Erfahrungen mittheilt<sup>4)</sup>.

### Metallurgie des Goldes.

Die Goldproduction des Jahres 1899 ist auch wieder erheblich gestiegen gegenüber dem Vorjahre und betrug nach einer Veröffentlichung des Engineering and Mining Journal<sup>5)</sup> 313 954 468 Dollars gegen 289 147 779 Dollars im Jahre 1898. Hätte nicht der Krieg zwischen Transvaal und England die Goldgewinnung in ersterem Lande so niedergedrückt, so wäre die Steigerung noch bedeutender gewesen. So hat Transvaal den ersten Platz in der Goldproduction

---

<sup>1)</sup> Eng. and Min. Journ. 1899, S. 576. — <sup>2)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 204. — <sup>3)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 137; Der Gnom, Nr. 20, S. 218. — <sup>4)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 40. — <sup>5)</sup> Eng. and Min. Journ. 1900, S. 7.

Australien überlassen und sich mit dem zweiten begnügen müssen. An dritter Stelle kommen die Vereinigten Staaten, dann Rußland, Canada und endlich an fünfter Stelle Mexico. Diese fünf Länder liefern allein über  $\frac{9}{10}$  des gesammten Goldes.

Hinsichtlich der Literatur über die Metallurgie des Goldes seien hier zunächst die Arbeiten erwähnt, welche mehr theoretisches Interesse haben.

Ueber die Löslichkeit des Goldes in Wasser handelt ein Aufsatz in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung. Der Referent bespricht die Ergebnisse, zu denen Richard Zsigmondy gelangt ist. Letztgenannter Forscher betrachtet es als erwiesen, daß man es mit einer wirklichen Lösung, nicht etwa mit einer mechanischen Suspension zu thun hat<sup>1)</sup>.

Gladkow hat mit Goldlösungen Versuche angestellt, das Gold aus ihnen durch Pyrite zu fällen. Hiernach ist es vornehmlich der Chalkopyrit (Kupferkies), in dem Pyrit, welcher das Gold präcipitirt, aber auch ziemlich reiner Pyrit, welcher nur Spuren von Kupfer enthält, schlägt das Gold aus Lösungen völlig nieder. Hierdurch wird das Vorkommen des Goldes auf Pyrit erklärt<sup>2)</sup>.

Ueber neue Goldlagerstätten und die Goldaufbereitung im Allgemeinen handeln folgende Abhandlungen:

Ein neues Goldfeld ist in Canada beim Atlin-See entdeckt worden, südlich vom Tagisch-See und 180 km von Skagway. Diese Entdeckung ist nächst Klondike wohl geeignet, die kühnsten Erwartungen zu rechtfertigen. Während in Klondike die Förderung des goldhaltigen Gesteins nur während des Winters geschieht, so wird am Atlin-See die hydraulische Förderung ausschliesslich im Sommer während ungefähr  $3\frac{1}{2}$  Monaten bewerkstelligt<sup>3)</sup>.

Die goldführenden Schichten in Neu-Schottland sind neuerdings gründlich untersucht worden. Es handelt sich hier um goldführende Schiefer, das Gestein ist von zahlreichen Adern von Quarz und Calcit durchzogen, die Gold in freiem Zustande und in verschiedenen Schwefelverbindungen reichlich enthalten. Man bringt in den Vereinigten Staaten diesen Lagern jetzt grosses Interesse entgegen<sup>4)</sup>.

Bromly<sup>5)</sup> berichtet über die Zugutemachung der Gold-erze auf der Hauraki-Halbinsel (oder Coromandel-Halbinsel). Die letztere beherbergt eine grosse Zahl von in Andesit vorkommenden Goldlagerstätten, deren Erze theilweise durch Amalgamation mit der sich daran schliessenden Verarbeitung der Tailings durch den Cyanidproceß, theilweise durch diesen Proceß direct zu Gute gemacht werden.

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 188. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 497. —

<sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 328; L'Illustration 1899, Nr. 2917, S. 42. — <sup>4)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 478. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 281.

Die Erze der Upper Thames bestehen aus Quarz mit äußerst fein vertheiltem Golde und eignen sich daher nicht für die Amalgamation. Sie werden daher direct gelaugt. Vor der Behandlung mit der Cyankaliumlauge werden die Erze stellenweise gebrannt und dann trocken gepocht, theils hält man es aber auch für vortheilhafter, naß zu pochen, wobei das zur Auflockerung der Erze nöthige Brennen in besonderen Oefen fortfällt.

Ueber den westaustralischen Goldbergbau finden sich in der Literatur Mittheilungen, woraus hervorgeht, daß derselbe zweifellos einer großen Zukunft entgegengeht<sup>1)</sup>.

Auf der sehr wichtigen Hannaus-Brownhill-Grube ist eine Goldextractionsanlage nach dem System Pape-Henneberg errichtet worden.

Die Beschaffenheit der in großer Menge vorhandenen unoxydirten Sulfiderze macht dasselbe ungeeignet für den gewöhnlichen Pochwerksbetrieb, das Gold ist ferner vielfach so fein, daß das Amalgamationsverfahren völlig ausgeschlossen erscheint. Das goldführende Erzmittel ist theilweise stark kaolinhaltig und liefert bei der Naßzerkleinerung einen zähen Schlamm, welcher den Erfolg der Operation vereitelt. Schließlich hat man noch mit dem Wassermangel der dortigen Landstriche zu rechnen.

In Berücksichtigung aller dieser Factoren hat sich folgendes Verfahren ausgebildet: Das rohe Erz wird mittelst Vorzerkleinerungsmaschine auf 25 mm Korngröße reducirt, dann in rotirenden Trockencylindern vollständig von Feuchtigkeit befreit und in Kugelmöhlen der Feinzerkleinerung unterworfen. Das hier resultirende Product wird mit Hülfe einer Luftsichtungsanlage, deren Princip auf der Gegenwirkung der Schwerkraft und eines circulirenden Luftstromes beruht, in groben Sand von reichem, in mittelgroben von geringerem Goldgehalt und in Feinmehl zerlegt. Der grobe Sand wird nach der Laugung in einer kleinen Amalgamierungsanlage in üblicher Weise weiter verarbeitet. Das zweite Sandproduct und die Feinmehle werden in Mischmaschinen mit Cyankalium in Erzschlamm umgewandelt und dieser in einem System von Rührbottichen bis zur völligen Lösung mit Cyankalium ausgelangt. Der Schlamm wird durch Filterpressen gedrückt und die Preßkuchen werden mit schwacher Cyankaliumlösung und dann mit Wasser ausgewaschen, um die letzten Goldreste zu entfernen. Die Fällung des Goldes aus den Goldlösungen geschieht durch Zink. Die Betriebsergebnisse dieser Anlage waren überraschend gute. Das Gesamtsergebrächniß betrug 91,37 Proc.

Argall<sup>2)</sup> beschreibt das bei den Werken der Metallic

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 438 u. 489. — <sup>2)</sup> The Mineral Ind. 1898, p. 368; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 148.

Extraction Company im Staate Colorado in Anwendung stehende Verfahren zur Verarbeitung von Tellur-Golderzen. Die zersetzten Telluride werden direct, die unzersetzten nach vorhergehender Röstung mit Cyankalium ausgelaugt und alsdann das Gold aus der Lauge durch Zink gefällt. Das Erz wird in Steinbrechern vorgebrochen und dann in Röhrenöfen getrocknet. Die Röstung erfolgt ebenfalls in Röhrenöfen von ähnlicher Construction, wie die Trockenöfen.

Aus dem Pochwerksbetrieb selbst ist wenig Neues zu berichten. Ueber Goldverluste, die dadurch entstehen, daß die Abwässer von den Pochwerken noch Gold gelöst fortführen, hat von Gernet Experimente ausgeführt. Das Resultat derselben war, daß die Verluste nur hervorgerufen sein konnten durch Cyankalium, womit die Abwässer an verschiedenen Stellen des Betriebes leicht verunreinigt werden können. Es muß große Sorgfalt angewendet werden, um diese Verluste zu verhindern<sup>1)</sup>.

Ueber den Wasserverbrauch beim Pochwerksbetrieb macht Riter einige interessante Mittheilungen<sup>2)</sup>.

Hinsichtlich des Chlorationsprocesses ist zunächst eine interessante Neuerung zu vermerken.

Auf der Utica Mine<sup>3)</sup> bei Angel's Camp in Californien wird zur Chlorirung in Bomben verflüssigtes Chlor angewendet. Dadurch ist es möglich, das Chlorgas unter Druck in das Chlorationsgefäß zu bringen, wodurch die Einwirkung eine viel intensivere ist. Die Betriebsergebnisse sind sehr gute. Während früher, wo das in den Gasentwicklern aus Braunstein, Salz und Schwefelsäure hergestellte Chlor direct in die Chlorationsgefäße geleitet wurde, die Kosten für eine Tonne Concentrates 7,80 Dollar betrugen, so sind sie jetzt auf 6,90 Dollar per Tonne herabgegangen. Die zur Chloration nöthige Zeit soll beim Arbeiten nach dieser Methode nur 20 Minuten betragen.

Hall<sup>4)</sup> beschreibt die Chloration der Golderze der Mount Morgan-Grube in Queensland. Dasselbst werden die pyritischen Erze trocken zerkleinert und in von Richard construirten Schachtröstöfen geröstet. Das Erz gleitet in denselben auf geneigten Platten von oben herunter, derart, daß zum Ende der Röstung die Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung verringert wird. Zum Schluß wird durch Zufuhr von Sauerstoff die Oxydation vervollständigt. Diese Ofen sollen nur wenig Brennstoff brauchen, gestatten ein großes Durchsetzquantum und liefern ein vollständig abgeröstetes Material. Das Röstgut wird in weiten oblongen, vier Fuß tiefen Laugegefäßen mit Chlorwasser ausgelaugt. Die Laugegefäße

<sup>1)</sup> Eng. and Min. Journ. 67, 441 (1899). — <sup>2)</sup> Ibid. 68, 278 (1899). —

<sup>3)</sup> Ibid. 67, 467 (1899). — <sup>4)</sup> Ibid. 68, 426 (1899).

sind mit Beton ausgekleidet und haben am Boden ein Filter von grobem Sand. Das Auslaugen mit Chlorwasser geschieht in derselben Weise, wie mit Cyankaliumlauge, es ist aber für Erze, die Röstung nöthig haben, nach Ansicht des Verfassers billiger als das Cyanidverfahren und anwendbar bei Erzen, welche geringe Mengen Kupfer enthalten.

Was den Cyanidprocess anbetrifft, so ist ausser dem, bei der Beschreibung der verschiedenen Goldextractionsanlagen Gesagten wenig Specielles mehr anzuführen.

Eine Arbeit von James behandelt die Auslaugung der Schlämme. Der Verfasser weist nach, dass von den beiden bestehenden Methoden diejenige des Auslaugens und Waschens durch Decantation, wie es in Afrika geschieht, gegenüber der in Australien gebräuchlichen Methode, der Benutzung einer Filterpresse, den grossen Vorzug der Billigkeit hat. Die Kosten betragen bei ersterem Verfahren 54 bis 72 Cents per Tonne, während sich die Kosten in Australien weit höher belaufen<sup>1)</sup>.

Ueber die Scheidung von platinhaltigem Gold macht Priwoznik einige interessante Mittheilungen. Die Scheidung erfolgt nach einander erst durch Salpetersäure, dann durch Königswasser, welches auf 100 ccm concentrirter Salzsäure 43 ccm concentrirte Salpetersäure und 143 ccm Wasser enthält. Königswasser von dieser Zusammensetzung löst Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Platin merklich anzugreifen<sup>2)</sup>.

Dietzel beschreibt die elektrische Scheidung armen guldischen Silbers, wie sie sich in der allgemeinen Gold- und Silberscheideanstalt zu Pforzheim seit sechs Jahren praktisch bewährt hat. Es handelt sich hier hauptsächlich darum, die drei Componenten Gold, Silber und Kupfer in metallischem Zustande zu gewinnen. Dieses wird erreicht durch Anwendung einer schwach sauren Kupfernitratlösung als Elektrolyten. Im Wesentlichen gehen Kupfer und Silber anodisch in Lösung. Während Gold ungelöst bleibt, wird Kupfer an der Kathode, das Silber ausserhalb der Zelle ausgeschieden<sup>3)</sup>.

Zuletzt sei noch ein Verfahren erwähnt, das der Compagnie de métallurgie générale in Brüssel patentirt ist. Dasselbe besteht darin aus Lösungen, welche Gold, Silber, Platin, Palladium, Tellur, Antimon, Arsen und Zinn als Sulfosalze enthalten, durch Kalk oder ein zersetzbares Kalksalz die vorgenannten Metalle ausser den drei letzten, welche in Lösung bleiben, zu fällen. Aus diesem Niederschlage können die Metalle dann leicht nach bekannten Methoden gewonnen werden<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Eng. and Min. Journ. 67, 378 (1899). — <sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 557. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektroch. 6, 81. — <sup>4)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 79; D. R.-P. 99 315 v. 7. Sept. 1897.



### Metallurgie des Kupfers.

Die Gesamtproduction der Welt im Jahre 1899 betrug 473818 long tons gegenüber 434329 long tons im vorhergehenden Jahre<sup>1)</sup>. Sie ist also um 9,1 Proc. gestiegen, trotzdem steht die Zunahme in der Production nicht im Einklang mit dem stark ansteigenden Consum. Es war die Nachfrage nach Kupfer überall eine gesteigerte und der Preis desselben wurde ausserdem durch das Vorgehen einer Finanzgruppe in den Vereinigten Staaten zu einer derartigen Höhe getrieben, wie er seit der Bildung eines ähnlichen Ringes im Jahre 1889 nicht wieder gestanden hat. Der Durchschnittspreis für Kupfer betrug in London 24 Pfd. Sterl. 19 sh 1 $\frac{1}{2}$  d gegenüber 20 Pfd. Sterl. 8 sh 9 d im Jahre 1898.

Die Kupfergewinnung der ganzen Welt entfällt ihrer Hauptmenge nach auf die Vereinigten Staaten und zwar hauptsächlich auf die Bezirke von Butte, vom Lake superior, von Arizona und von Shasta County in Californien. Dieser letztere Bezirk ist erst in neuester Zeit durch seine Kupferproduction wichtig geworden. Die Erze sind Schwefelverbindungen des Kupfers und werden in der Hütte bei Keswick verarbeitet, wo die tägliche Verarbeitung 500 bis 600 Tonnen Erz beträgt<sup>2)</sup>.

Eine interessante Angabe über die Aufbereitung des Kupfers am Oberen See findet sich in der Literatur. Das etwa 3 Proc. Cu als gediegenes Kupfer enthaltende Erz wird in einem, dem Dampfhammer ähnlichen Pochwerke zerkleinert. Das durch Siebsetzen gereinigte Kupfer wird direct in Flammöfen eingeschmolzen<sup>3)</sup>.

M. Terril<sup>4)</sup> bespricht den englischen Kupferhüttenprocess in Wales und schildert die Veränderungen, die derselbe erfahren hat. Die veränderte Beschaffenheit des zu behandelnden kupferhaltigen Materials hat zu einer Abkürzung des Processes geführt. Während früher arme geschwefelte Erze verarbeitet wurden, die zuerst auf Rohstein verschmolzen werden mußten, empfängt jetzt der Schmelzer Producte von hohem Kupfergehalt (Kupfersteine, Kupferniederschläge und reiche Kupfererze), welche sofort oder nach vorhergehender Röstung auf fine metal verarbeitet werden. Das Verschmelzen auf coarse metal hat seine Wichtigkeit verloren und kommt nur noch als Hilfsoperation zur Gewinnung des Kupfers aus den Schlacken vom fine metal-Schmelzen in Betracht.

Unter den Neuerungen in der Kupferverhüttung sind anzuführen: Anwendung von mechanischen Röstöfen, Anwendung von Schachtöfen zum Reinigen der Schlacken, Einführung der Gas-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1900, S. 364. — <sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 291. —

<sup>3)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 385. — <sup>4)</sup> Eng. and Min. Journ. v. 3. Dec. 1898; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 28.

feuerung, dann die Anwendung von feuerfesten Ziegeln als Herdfutter der Schmelzflamöfen und schliesslich die Einführung des sogenannten directen Processes.

Von den mechanischen Röstöfen werden zwei verschiedene Arten benutzt, der rotirende Cylinderofen von Oxland und Hocking und ein Ofen mit feststehendem Herd und wanderndem Röstkrähl. Die Betriebskosten der Röstung sind bei letzterem geringer.

Die Anwendung von feuerfesten Ziegeln zur Ausfütterung des Herdes bezweckt eine grössere Haltbarkeit des letzteren und eine Verminderung der Kupferverluste durch Eindringen des metallischen Kupfers in den Herd, welches bei Anwendung eines Quarz- oder Sandfutters in beträchtlichem Maasse eintritt.

Nach dem sogenannten directen Process wird das fine metal direct, ohne es dem Röstschmelzen zu unterwerfen, auf raffinirtes Kupfer verarbeitet. Ein Theil des fine metal wird todt geröstet und dann mit einer solchen Menge ungeröstetem Material verschmolzen, dass sämmtliches Kupfer unter Bildung von schwefeliger Säure ausgeschieden wird.

Da hier die Reaction zwischen Kupferoxyd und Schwefelkupfer nach Erreichung der erforderlichen Temperatur sofort eintritt, so verläuft der Process schneller als nach der alten Methode, wo zur Oxydation des Schwefelkupfers der Sauerstoff allmählich der Luft entnommen werden musste. Ausserdem ist der Metallverlust erheblich geringer als beim Röstschmelzen. In Folge dessen und auf Grund des soeben Erörterten ist der sogenannte directe Process erheblich billiger als der alte Process, der mit dem Röstschmelzen verbunden war.

Kroupa<sup>1)</sup> hat den soeben geschilderten directen Process gleichfalls einer näheren Besprechung unterzogen, welche manches Beachtenswerthe enthält.

Der O'Harra-Röstofen, an dessen Vervollkommnung schon Allen und Brown gearbeitet haben, hat durch Hixon eine Veränderung erfahren. Bei diesem Hixon'schen Röstofen sind die zur Führung der Rechen bestimmten Canäle für jeden Herd in die Herdsohle selbst verlegt. Diese Canäle sind aus gufseisernen Leitungen gebildet, deren ausgebauchte Wandungen sich nach oben verengen und hier den zur Führung der Krählen dienenden Schlitz bilden. In diese eingemauerten gufseisernen Leitungen wird Luft zugeführt, wodurch dieselben und die zweirädrigen Gestelle sammt Drahtseil gekühlt werden. Die eingeführte Luft wird aber erwärmt und streicht dann durch die Längsschlitze auf die Ofenherde, wo sie zur besseren Verbrennung und Röstung beiträgt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenw. 1899, S. 241 u. 396. —

<sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 6.

Ueber die Analyse des Raffinadkupfers hat Pawek eine Arbeit veröffentlicht, in der die mannigfachen Fortschritte auf diesem Gebiete besprochen werden<sup>1)</sup>.

Eine Methode, das raffinierte Kupfer auf seine Reinheit zu prüfen, wird besprochen. Dieselbe besteht darin, das Kupfer mit reinem Zink zu legiren und den Bruch des erhaltenen Probezains zu untersuchen. Schon ein Gehalt von weniger als 0,01 Proc. Sb läßt auf dem Bruch glänzende Facetten erscheinen<sup>2)</sup>.

Einige Betrachtungen über Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen theilt Foerster mit. Das zähste Kupfer wurde bei Temperaturen von 35 bis 40° erhalten. Der Elektrolyt war sauer<sup>3)</sup>.

Ueber das Thema „Die Beständigkeit der gebräuchlichen Kupferlegirungen“ hat Diegel eine beachtenswerthe Arbeit veröffentlicht, welche manches Neue und Interessante bietet<sup>4)</sup>.

Zum Schluss sei noch an dieser Stelle ein Aufsatz erwähnt, der Mittheilungen über das Pyritschmelzen enthält. Die hier beschriebenen Oefen für kleine Productionen von 5 bis 10 Tonnen Erz bestehen aus Cylindern von Stahlplatten, die größeren Oefen für Productionen von 10 bis 100 Tonnen in 24 Stunden sind Wassermantelöfen mit 4 bis 10 Formen, welche mit einem den Ofen umgebenden Windrohre durch Hängerohre in Verbindung stehen<sup>5)</sup>.

### Metallurgie des Nickels.

Ueber die Metallurgie des Nickels selbst ist nichts Neues im verflossenen Jahre berichtet worden. Immer mehr erkennt man aber die wichtigen Eigenschaften, welche Nickel dem Stahl verleiht, wenn es mit demselben legirt wird.

Ein Aufsatz in Stahl und Eisen behandelt die neueren Verwendungen von Nickelstahl<sup>6)</sup>. Die geringe Wärmeausdehnung einzelner Stahlsorten gestattet eine vielseitige Verwendung, besonders zur Herstellung von bisher nicht ausführbaren Apparaten. Die Ausdehnung wechselt mit dem Nickelgehalt, so daß sich genaue Abstufungen in der Wärmeausdehnung durch entsprechende Legirungen erzielen lassen. Diese Eigenschaften, verbunden mit den elastischen und magnetischen Eigenschaften, die Nickel dem Nickelstahl ertheilt, machen letztere Legirung zu einer für die Technik hervorragend wichtigen. Seine vielseitige Anwendung steigt von Tag zu Tag.

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 265, 281, 295 u. 303. — <sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 213. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 473. — <sup>4)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 170 u. 224; Marine-Rundschau 1898, S. 1485—1550. — <sup>5)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 14. — <sup>6)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 47.

Ferner sind noch einige specielle Mittheilungen über Nickelstahl zu erwähnen.

White hat Versuche mit Nietten aus dieser Legirung bei verschiedenen Temperaturen angestellt, woraus sich ergibt, daß eine  $\frac{3}{4}$ " Nickelstahlniete eine  $1\frac{1}{16}$ " oder gar  $1\frac{1}{8}$ " Niete aus gewöhnlichem Stahl ersetzen kann<sup>1)</sup>.

Desgleichen hat Jarrow einen Vortrag vor der Institution of Naval Architects in Newcastle-on-Tyne gehalten, worin er die Versuche bespricht, die er mit Siederöhren aus Nickelstahl im Vergleich mit gewöhnlichen Flußeisenröhren angestellt hat. Das Ergebnis derselben war eine weit größere Festigkeit der Röhren aus Nickelstahl. Wenn auch der Nickelstahl theurer sei, so stände doch nach Ansicht des Redners der höhere Preis in richtigem Verhältniß zu seiner größeren Festigkeit<sup>2)</sup>.

Jordan berichtet wieder über andere Specialstudien, die Guillaume über Nickelstahl gemacht hat. Letzterer unterscheidet in magnetischer Beziehung zwei Arten von Legirungen. Er nennt sie *alliages réversibles*, Legirungen mit 25 Proc. und mehr Nickelgehalt, welche bei ca. 300° ihre magnetischen Eigenschaften verlieren, sie jedoch nach dem Erkalten wiedergewinnen und *alliages irréversibles*, Legirungen von unter 25 Proc., welche bei 300 bis 400° ihre magnetischen Eigenschaften verlieren, sie aber nach dem Erkalten entweder gar nicht mehr oder nur erst dann wiedergewinnen, wenn man sie unter 0° abkühlt<sup>3)</sup>.

### Metallurgie des Platins.

Ueber die Metallurgie des Platins ist auch im verflossenen Jahre wenig veröffentlicht worden.

Erfreulich bei der starken Nachfrage nach diesem Metall ist es, daß in Fitfield in Neu-Süd-Wales große Lager hiervon aufgefunden worden sind. Gelegentlich sind Platinkörner im Gewicht von einigen Decigrammen bis zu 8 g gefunden worden. Das gewonnene Rohplatin besteht aus ca. 75 Proc. Pt<sup>4)</sup>.

Das Vorkommen und die Gewinnung des Platins in Rußland beschreibt Henry Louis. Besonderes Interesse in diesem Aufsatz verdient die Schilderung des in Rußland angewandten Raffinirverfahrens<sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1899, S. 1020. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 822. — <sup>3)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 304. — <sup>4)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 250. — <sup>5)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 362; The Min. Ind. 1898, S. 539.

### Metallurgie des Silbers.

Der Silbermarkt zeigt eine geringe Steigerung der Preise. In London betrug der Durchschnittspreis 27,313 d gegenüber 26,9417 d pro Unze im Jahre 1898<sup>1)</sup>.

Hinsichtlich der Metallurgie des Silbers selbst sind nachstehende Arbeiten zu erwähnen:

Malvern W. Iles<sup>2)</sup> hat an der Hand der auf den Globe Smelting-Werken in Denver (Colorado) erhaltenen Betriebsergebnisse den Versuch gemacht, zu ermitteln, wodurch im Hüttenbetrieb der Silberverlust bedingt ist.

In dieser sehr ausführlichen und interessanten Arbeit äußert sich der Verfasser dahin, daß auf denselben die Bildung des Steines von wesentlichem Einflusse ist, weniger die Quantität des Steinfalls als die Qualität des Steines. Silber findet sich in letzterem leicht als Sulfid. Wichtig ist es daher, unter Anwendung von viel Blei in der Beschickung und unter Benutzung einer sehr kieselsäurereichen Schlacke, einen geringhaltigen Stein herzustellen.

Bedürfnis sind größere Gefäße zur Aufnahme von Stein und Schlacke, ferner müssen Mittel gefunden werden, um den Stein möglichst gut von der Schlacke zu trennen. Es ist metallurgisch und finanziell unpraktisch, Schlacken mit mehr als 6 Proc. Zn zu erzeugen.

Legrand<sup>3)</sup>, Director der Cie. minière et métallurgique de l'Horcajo, schildert das Verfahren von Netto zur Extraction gold- und silberhaltiger Erze und hebt hervor, daß sich dieses Verfahren für letztere durchaus bewährt hat, bei ersteren liegen noch keine praktischen Resultate vor.

Das Verfahren für silberhaltige Erze besteht darin, das chlorierend geröstete Erz mit einer 0,3 proc. Cyankaliumlösung auszulaugen und das Silber durch Salzsäure zu fällen. Es muß hervorgehoben werden, daß ein hoher Bleigehalt im Erz den Proceß nicht hindert. Der Bleiglanz geht bei der Röstung in Bleisulfat über, welches vollständig unversehrt nach der Laugung mit Cyankalium zurückbleibt.

Was die Verhüttung der Golderze nach dem Netto'schen Verfahren anbetrifft, so unterscheidet sie sich von dem gewöhnlichen Cyanidproceß dadurch, daß das Gold aus saurer Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure elektrolytisch gefällt wird.

Auch auf der Chloride Point Mine wird Silber aus geringhaltigen Erzen durch Cyankaliumlaugerei gewonnen.

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 36. — <sup>2)</sup> Eng. and Min. Journ. 68, 340 u. 367 (1899); Chem.-Ztg., Rep. 1899, S. 320. — <sup>3)</sup> Rev. univ. 1899, S. 125, Februar.

Das Silber ist als Chlorsilber vorhanden und bei der leichten Löslichkeit desselben in Cyankaliumlauge sind die Kosten des Verfahrens nicht hoch. Das Ausbringen an Edelmetallen beträgt 65 bis 77 Proc. Die Erze enthalten per Tonne 18 bis 28 Unzen Silber und außerdem für 50 Cents bis 1 Dollar Gold<sup>1)</sup>.

Einen interessanten Beitrag zur Theorie des Patio-processes liefert Fernandez. Bekanntlich gehen die Ansichten darüber aus einander, ob es Cupro- oder Cuprichlorid ist, welches die Hauptrolle bei der Bildung des Chlorsilbers spielt. Fernandez, dessen Theorie in Mexico die meisten Anhänger hat, ist in Folge vieler Versuche, die er darüber angestellt hat, der Ansicht, daß in der Torta ein Cuprichlorid bei gleichzeitiger Chloration des Silbers gebildet wird und daß bei dieser Chloration ein Silberchlorür entsteht, welches durch das überschüssige Kochsalz aufgelöst wird. Aus dieser Lösung wird schließlich das Silber durch Quecksilber unter Bildung von Mercurochlorid reducirt<sup>2)</sup>.

### Metallurgie des Quecksilbers.

Auch in der Quecksilberverhüttung ist im verflossenen Jahre eine rege Thätigkeit zu verzeichnen gewesen und es sind Arbeiten veröffentlicht worden, die manche interessante Mittheilung über dies Gebiet enthalten.

Zunächst ist eine Abhandlung von Spirek<sup>3)</sup> zu erwähnen, worin sich der Verfasser über die allgemeinen Grundlagen der Gewinnung des Quecksilbers verbreitet. Außer dem Czermak-Spirek-Schüttofen für pulverförmiges Erz, welcher durch Text und Zeichnungen erläutert wird, bespricht Spirek des Näheren die zur Verarbeitung der Stückerze dienenden Schachtöfen und die Condensatoren von Czermak.

Wedding<sup>4)</sup> bespricht die Verdichtung der Eisenerzröstgase und die Quecksilbergewinnung zu Kotterbach in Oberungarn.

Die Kotterbacher erzführenden Gänge bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Spatheisenstein. Untergeordnet treten Antimon-, Arsen- und Quecksilberfahlerze in Form von Linsen, Nestern und Adern in der Gangmasse unregelmäßig eingesprengt auf.

Die Spatheisensteine werden aufbereitet und in Schachtöfen geröstet, wobei durch vorzügliche Einrichtungen die Schwefel- und

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 255; Eng. and Min. Journ. v. 19. Nov. 1898, S. 605. — <sup>2)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 516. —

<sup>3)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 316; The Min. Ind. 1898, S. 568. — <sup>4)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 474.

Quecksilberdämpfe enthaltenden Röstgase verdichtet und aufgesaugt werden.

Die Quecksilbergewinnung aus den Fahlerzen geschieht nach vorhergehender Aufbereitung durch Rösten in gepanzerten Schachtschüttöfen nach dem System Czermak. Die Condensation der Quecksilberdämpfe geschieht in stehenden elliptischen Steinzeugcondensatoren, welche von aussen mit Wasser berieselt werden und 5 cm tief in einen mit Wasser gefüllten eisernen, innen mit Cement überzogenen Behälter eintauchen.

Hinsichtlich der Quecksilberbestimmung ist eine Modification der Eschka'schen Golddeckelprobe für schwefelantimon- und schwefelarsenhaltige Quecksilberfahlerze von Janda ausgearbeitet worden.

Anstatt die Substanz nur mit Eisensinter und Zinkweiss zu beschicken, wie es früher geschah und bei welchem Verfahren man immer grosse Differenzen erhielt, wird nach der neuen Methode noch Soda und Braunstein hinzugegeben. Die Uebereinstimmung der Proben soll eine sehr genaue sein <sup>1)</sup>.

### Metallurgie des Zinks.

Die Zinkproduction ist im verflossenen Jahre bedeutend gestiegen. Die Vereinigten Staaten producirten 135 796 short tons, gegenüber 114 107 short tons im Vorjahre. Der Durchschnittspreis für Zink in London war 24 Pfd. Sterl. 19 sh 1 1/2 d, gegenüber 20 Pfd. Sterl. 8 sh 9 d im Jahre 1898 <sup>2)</sup>.

Ueber die Metallurgie des Zinks selbst ist im verflossenen Jahre wenig Neues veröffentlicht worden.

Ein Vortrag von Cowper-Coles behandelt die elektrolytische Verarbeitung complexer sulfidischer Erze. Der Redner giebt eine allgemeine Uebersicht über die bisher vorgeschlagenen Methoden und geht dann näher auf sein eigenes Verfahren ein <sup>3)</sup>.

Förster und Günther veröffentlichen Experimente über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen und die Natur des Zinkschwammes. Letzterer entstand stets nur dann, wenn die Zinkchloridlösungen grössere Mengen vom aufgeschwemmten Oxychlorid enthielten und nicht mehr fähig waren, basische Zinksalze aufzunehmen. Die Bildung des schwammförmigen Zinks läst sich verhindern, indem man den Elektrolyten schwach sauer hält und ihn mit nicht zu geringer Geschwindigkeit fortwährend an der Kathode vorbeiführt <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 205. — <sup>2)</sup> Ibid. 1900, S. 36. — <sup>3)</sup> Electrician 44 (1899); Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, S. 355. —

<sup>4)</sup> Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 17.

### Metallurgie des Zinns.

Die Weltproduction an Zinn hat nur ganz unbedeutend im verflossenen Jahre zugenommen. Sie betrug 71 500 long tons gegenüber 71 365 long tons im Jahre 1898. Die Nachfrage war eine sehr gesteigerte und der Zinnpreis stieg in Folge dessen dermaßen, daß er in der Mitte des Jahres um über ein Drittel höher stand als zu Anfang desselben.

Ueber das Verschmelzen der Zinnerze auf den Mount-Bischoff-Werken in Tasmania hat Louis<sup>1)</sup> eine interessante Abhandlung veröffentlicht. Das Erz, das in cornischen Flammöfen verschmolzen wird, besteht in den meisten Fällen zu zwei Dritteln aus Erzen der Grube Mount Bischoff, die hauptsächlich durch Eisenoxyd verunreinigt sind, und zu einem Drittel aus quarzhaltigen Alluvialerzen von der Ostküste Tasmanias. Das Erz wird so gattirt, daß der Eisengehalt des Mount-Bischoff-Erzes durch den Kieselsäuregehalt des Alluvialerzes verschlackt wird.

Die Beschickung besteht aus 2,5 Tonnen Erzgattirung und 0,5 Tonnen Kohlenklein. Sobald sich die Massen in gutem Flusse befinden, wird das Zinn durch ein Stichloch in den vor dem Ofen befindlichen Sumpf abgestochen.

Die im Ofen verbliebene Schlacke wird noch eine Stunde lang einem scharfen Feuer ausgesetzt und dann in Sandbetten abgelassen. Das Zinn wird in Kesseln raffinirt. Die Schlacke vom Erzschnmelzen wird noch einmal in den Erzschnmelzöfen verschmolzen.

Ueber die Tostedter Zinnwerke von Robertson und Bense macht Borchers einige Mittheilungen, die eine dankenswerthe Berichtigung der bisher fehlerhaften Literaturangaben darstellen<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Min. Ind. 1898, S. 649; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 174. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 245 (1899).



# **Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.**

Von

**C. Haefsermann.**

---

An der Spitze des diesjährigen Berichtes ist des am 19. September 1899 erfolgten Todes von August Scheurer-Kestner zu gedenken, eines Mannes, welcher sich nicht nur durch seine ausgedehnten Untersuchungen über die Verbrennungswärme der Steinkohlen, sondern auch durch zahlreiche andere Arbeiten anorganisch-technischer Richtung, sowie als Elsässer Großindustrieller einen geachteten Namen verschafft hat. In weitesten Kreisen wurde er noch in seinen letzten Lebensjahren dadurch bekannt, daß er den Anstoß zur Revision des Dreyfusprocesses gab.

Auch der rastlosen Thätigkeit des am 26. Februar verstorbenen Commerzienraths Carl Friedrich Clemm verdankt die chemische Industrie manche Anregungen; insbesondere hat sich Clemm große Verdienste um die Entwicklung der Zellstoffindustrie erworben.

---

## **Brennstoffe.**

**Calorimetrie.** Bei der Bestimmung des Heizwerthes verschiedenartiger Brennstoffe, wie Braunkohle, Torf, Spiritus etc., mittelst der Berthelot-Mahler'schen bzw. Kroeker'schen Bombe hat L. C. Wolff<sup>1)</sup> versucht, auch die Aenderungen der Temperatur und des Druckes im Inneren der Bombe ziffernmäßig zu verfolgen. Das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial ist jedoch nach Ansicht des Berichterstatters nicht ausreichend, um allgemeinere Schlüsse zu gestatten und sollen erst noch weitere Mittheilungen abgewartet werden, ehe dem Gegenstande an dieser Stelle näher getreten wird.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 331.

**Holz.** Ueber die Fabrikation von technischen Producten, welche aus mehr oder weniger weitgehend verändertem Holzstoffe hergestellt und unter der Bezeichnung Pergamentpapier, Vulcanfiber, Cellulith, Celluloid, Pegmoid etc. in den Handel gebracht werden, berichtet S. Ferenczi<sup>1)</sup> in zusammenfassender Form, ohne dafs jedoch der Inhalt der betreffenden Abhandlung Anspruch auf Neuheit machen kann.

An Stelle des gewöhnlichen Verfahrens zur trockenen Destillation des Holzes empfiehlt M. Waisbein<sup>2)</sup>, die Zersetzung in einem Strome hoch erhitzter indifferenten Gase vorzunehmen und dabei vom Erhitzen der Retorten von ausen ganz abzusehen.

Man wird der Versicherung des Erfinders, dafs sein Verfahren reinere Destillationsproducte liefert und dafs die Ausbeute an Essigsäure eine wesentlich bessere ist, um so eher Glauben schenken, als Violette schon vor einer langen Reihe von Jahren auf die Vortheile der Destillation bei möglichst niedriger und gleichförmiger Temperatur hingewiesen hat. Vermuthlich läfst sich derselbe Effect auch dadurch erzielen, dafs man das Destillationsgefäfs im Metallbade erhitzt, wie sich dieser Modus auch bei der Verarbeitung des Calciumacetats<sup>3)</sup> auf Aceton als sehr vortheilhaft erwiesen hat.

**Torf und Braunkohlen.** Die auf den Torf bezüglichen Publicationen beschränken sich auf eine Notiz über die Natur der Huminsäure<sup>4)</sup>. Ueber Braunkohlen liegen mehrere Mittheilungen vor. Eine derselben hat den Chemismus der Briketirung<sup>5)</sup> zum Gegenstande, enthält jedoch kein neues Material, durch welches diese Frage geklärt wird. Grösseres Interesse beanspruchen die Angaben E. v. Boyens<sup>6)</sup> über die Natur des Bitumens, welches der Braunkohle durch Extrahiren mittelst Benzin oder auch durch Schweelen mittelst Wasserdampf von 250° entzogen werden kann. Dieses als Montanwachs bezeichnete Product stellt im gereinigten Zustande eine gelblichweisse krystallinische Masse von gröfserer Härte und von höherem Schmelzpunkt als Paraffin dar und besteht im Wesentlichen aus einem alkalilöslichen, von v. Boyen als Montansäure bezeichneten Theil (Schmelzpunkt 80°) und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 60,5°. Ueber das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffs von der Formel  $C_{16}H_{18}$  im Braunkohlen-theer liegt eine vorläufige Mittheilung von E. Oehler<sup>7)</sup> vor.

**Steinkohlen.** Mittheilungen über Lagerstätten bestimmter Bezirke und über die Production einzelner Länder liegen nur in

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 51. — <sup>2)</sup> Ibid. S. 153. — <sup>3)</sup> Ueber die Gewinnung von Calciumacetat aus Holzessig und über die Herstellung von Essigäther s. Chandelon, Chem.-Ztg. 1899, S. 252. — <sup>4)</sup> Landwirthschaftliche Versuchsstat. Nr. 51, S. 153. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 187. — <sup>6)</sup> D. R.-P. 101 373. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 561. — <sup>8)</sup> Außerdem sind Analysen von griechischen Braunkohlenproben mitgetheilt worden. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1133.

beschränkter Anzahl vor. Erwähnenswerth ist hierunter insbesondere ein von E. Jensch<sup>1)</sup> bei Gelegenheit der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Königshütte gehaltener Vortrag über das Steinkohlenvorkommen in Oberschlesien, sowie eine Angabe von Lutugin<sup>2)</sup>, nach welcher die genauer untersuchten Flötze des Donezgebietes ca. 60 Milliarden Pud für Kokerei geeignete Kohlen und ca. 350 Milliarden Pud Anthracite einschließen, deren Gewinnung keine allzu große Schwierigkeiten bietet. Weiterhin ist aus den Veröffentlichungen des statistischen Amtes der Vereinigten Staaten<sup>3)</sup> zu entnehmen, daß die Kohlenförderung dieses Landes von 1870 bis 1898 von 32863600 t auf 147860380 t gestiegen ist.

Ueber Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen berichtet sehr ausführlich F. Fischer<sup>4)</sup>, welcher auf Grund von Versuchen zu der Annahme gelangt ist, daß der mittelst Bromwasser bestimmbare Gehalt der Kohlen an ungesättigten Substanzen einen Maßstab für die Neigung zur Sauerstoffabsorption bzw. zur Selbstentzündung bildet.

Ueber die Anwendbarkeit der Röntgenstrahlen zur Ermittlung des Aschengehaltes fossiler Brennstoffe sind von Thörner<sup>5)</sup>, F. Fischer<sup>6)</sup>, sowie von Curiot<sup>7)</sup> Untersuchungen angestellt worden, welche zu dem Ergebnisse geführt haben, daß die anorganische Substanz sehr ungleichförmig in der Kohle vertheilt ist und daß deshalb eine genaue Bestimmung des Aschengehaltes auf dem Wege der Durchleuchtung nicht möglich ist.

**Generatorgase.** Das bereits im 7. Jahrgange, S. 296, besprochene Dellwik'sche Wassergasverfahren<sup>8)</sup> ist neuerdings weiter vervollkommen worden und liefert jetzt aus 1 kg Koks bis zu 2,5 cbm Wassergas von guter Beschaffenheit. In Folge dessen wird das Wassergas in steigendem Maße sowohl im reinen<sup>9)</sup> wie im carburirten Zustande zu Beleuchtungszwecken verwendet und außerdem mengen einzelne Leuchtgasfabriken, welche ihre Leistungsfähigkeit erhöhen wollen, ohne die Zahl ihrer Retorten-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 585. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg., Repertor., 1899, S. 287. — <sup>3)</sup> Electr. World 1899, S. 362. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 564, 764, 788, 948. Ueber die Bildung von Schwefel und Salmiakkrystallen in Brand gerathener Kohlenhaufen, s. ibid. S. 1242. — <sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1897, S. 434. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 3. — <sup>7)</sup> Glückauf 1899, S. 773. — <sup>8)</sup> D. R.-P. 105511 v. 1. Dec. 1896. Näheres über das Dellwik'sche Verfahren findet sich in der Schrift von H. Dicke, Dellwik-Fleischer's Verfahren und Generatoren zur Erzeugung von Wassergas. Frankfurt a. M. Im Auszuge: Dingler's polyt. Journ. 314, 65, 81. — <sup>9)</sup> Untersuchungen über die Vorgänge im Generator sind namentlich von G. Lunge, Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1899, S. 593, angestellt worden, während über die Bedeutung der Dellwik'schen Erfindung sich H. Croissant, ibid. S. 91, 110, u. Macadam, Gas World 1899, S. 172 äußern, s. auch Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 1405.

öfen zu vermehren, dem Steinkohlengas einen größeren Procentsatz Wassergas bei, worauf sie dann die Leuchtkraft des Gasgemisches durch Carburiren mittelst Benzol auf die erforderliche Stärke bringen.

Außerdem hat sich das Wassergas in der neuesten Zeit in viele, auf hohe Hitzegrade angewiesene Betriebe, so namentlich in metallurgische, keramische und chemische Etablissements, in Glashütten etc. einzuführen vermocht und da es sich auch für Gasmotoren geeignet erwiesen hat, so darf man wohl annehmen, daß die Dellwik'sche Erfindung dem Bestreben, die Kohlen rationeller wie bisher auszunutzen, erheblich Vorschub leisten wird<sup>1)</sup>.

Auch das Hochofengichtgas, von welchem pro 100 kg producirtes Roheisen ca. 450 cbm abfallen, wird neuerdings in erhöhtem Maße zur Wärme- und Krafterzeugung benutzt, nachdem die sich der vollkommenen Entstaubung entgegenstellenden Schwierigkeiten größtentheils überwunden sind<sup>2)</sup>.

**Feuerungstechnik.** Die von H. B. Dixon<sup>3)</sup> mitgetheilte Beobachtung, daß Kohle im Luftstrome bei 500° zunächst zu Kohlenoxyd und erst mittelbar zu Kohlensäure verbrennt, kann keinen Anspruch auf Neuheit machen, indem R. Ernst<sup>4)</sup> die hier in Betracht kommenden Verhältnisse schon vor einer Reihe von Jahren klargelegt hat.

Ueber Construction und Wirkungsweise von Feuerungsanlagen liegt eine ziemlich große Anzahl von Veröffentlichungen vor. In erster Linie ist hier die im Auftrage des Vereins Deutscher Ingenieure von E. Haier bearbeitete Zusammenstellung von „Dampfkesselfeuerungen zur Erzielung einer möglichst rauchfreien Verbrennung“ zu nennen, welche mit vorzüglichen Abbildungen ausgestattet und als selbständiges Werk erschienen ist<sup>5)</sup>.

Außerdem hat A. Pütsch<sup>6)</sup> die seit 1885 auf dem Gebiete der Gas- und Kohlenstaubfeuerung ertheilten deutschen Patente in zusammenhängender Form bearbeitet und weiterhin sind neue Feuerungsconstructions von zum Theil allgemeiner Anwendbarkeit beschrieben worden, unter welchen hier nur die rauchfreie, verstellbare Schrägrostfeuerung von Kraft<sup>7)</sup>, die Heckmann'sche Feuerung<sup>8)</sup>, sowie die Kohlenstaubfeuerung von Freitag<sup>9)</sup> genannt werden können.

<sup>1)</sup> Ueber das Vorkommen von Eisenkohlenoxyd im Wassergas und die Mittel, die Bildung dieser Eisenverbindung zu verhüten, haben van Brenckeleven u. ter Host, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 750, Mittheilungen gemacht. — <sup>2)</sup> Zegringer, Stahl u. Eisen 1899, S. 664; Disdier, ibid. S. 533; v. Ihering, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 225; Lürmann, Chem.-Ztg. 1899, S. 379. — <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 75, 630. — <sup>4)</sup> Dieses Jahrb. 2, 321. — <sup>5)</sup> Verlag von R. Springer, Berlin 1899. — <sup>6)</sup> Berlin, L. Simion, 1899. — <sup>7)</sup> Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 521. — <sup>8)</sup> Ibid. S. 728. — <sup>9)</sup> Ibid. S. 988.

Auch die Abgas- bzw. die Rauchfrage ist im Laufe des Berichtsjahres von mehreren Seiten erörtert worden. Zunächst sind H. Ost und C. Wehmer<sup>1)</sup> auf Grund eigener Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, daß Rauchgase, welche nicht über 0,1 Vol.-Proc. schweflige Säure enthalten, in ebenem Gelände keine merklichen Vegetationsschäden anrichten, falls sie aus hohen Schornsteinen austreten. Das fast immer der Rauchwirkung zugeschriebene Kränkeln der Bäume in Stadt- und Industriebezirken wird nach Ansicht dieser Autoren in vielen Fällen nur durch Straßensaustaub, durch mangelnde Bewässerung oder durch ungünstige Bodenbeschaffenheit verursacht.

Im Einklange hiermit steht die Beobachtung von W. Thörner<sup>2)</sup>, daß in den Feuergasen schwefelkieshaltender Brennstoffe neben schwefliger Säure auch Schwefelsäure auftritt. Letztere wird jedoch keineswegs vollständig durch den Schornstein abgeführt, sondern zum großen Theil zugleich mit der Flugasche in den Feueranläufen bzw. an Dampfkesselwandungen niedergeschlagen, woselbst sie — jedoch nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit — mit der Zeit erhebliche Zerstörungen zu verursachen vermag.

Wesentlich anders liegen allerdings die Verhältnisse bei den Hofmann'schen Ringöfen, deren Abgase für die Vegetation der Umgebung nach Cl. Winkler<sup>3)</sup> besonders deshalb schädlich sein sollen, weil sie neben sauren Gasen sehr viel Wasserdampf enthalten, welcher sich beim Austritt in die Atmosphäre condensiren und so zur Entstehung stark saurer Nebeltröpfchen Veranlassung geben kann.

Nach E. Cramer<sup>4)</sup> wirken jedoch die Ringofengase nicht schädlicher, als die Verbrennungsgase der Dampfkessel und sind die von C. Winkler geäußerten Ansichten keineswegs in ihrem ganzen Umfange zutreffend.

Auch die Verfahren zur Rauchgasuntersuchung sind mehr oder weniger vervollkommen worden; doch muß bezüglich dieser Seite der Rauchgasfrage auf die Originalabhandlungen verwiesen werden<sup>5)</sup>.

**Leuchtgas, Acetylen und Carbid.** Die Mehrzahl der auf die Fabrikation und die Verwendung des Leuchtgases bezüglichen Veröffentlichungen ist nur für den Fachmann von Interesse und eignet sich deshalb nicht für eine Besprechung im Texte dieses Berichtes<sup>6)</sup>. Erwähnt zu werden verdient dagegen ein von

<sup>1)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 233. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 332. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 640. — <sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 212. — <sup>5)</sup> P. Fuchs, Die Chemische Industrie 1899, S. 109, 382. H. Ost, *ibid.* S. 189, f. ferner: Ueber das Arndt'sche Absorptionsöconometer, Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 23. W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1900. Loew, Die Lösung der Rauch- und Rußfrage durch eine neue Theorie der Rauchverbrennung. Berlin, M. Krayn, 1899. — <sup>6)</sup> Verfahren zur Verwerthung schwerer Theer-

H. Bunte auf der 39. Jahresversammlung des Vereins Deutscher Gas- und Wasserfachmänner gehaltenen Vortrag, aus welchem hervorgeht, daß das Wasserstoffgas, trotzdem es dem Volumen nach annähernd die Hälfte des Leuchtgases ausmacht, nur ca. 22 Proc. der pro 1 cbm Leuchtgas entwickelten Gesamtwärme erzeugt und daß sich Leuchtgas an den Selbstzündern <sup>1)</sup> um so leichter entzündet, je reicher es an Wasserstoffgas ist.

Auch die Literatur über Acetylen kann hier mit Ausnahme einer Abhandlung von H. Erdmann <sup>2)</sup>: „Ueber den gegenwärtigen Stand der Acetylenindustrie“ und der die Reinigungsmittel betreffenden Notizen nicht weiter berücksichtigt werden, da sie im Uebrigen nur Constructionen <sup>3)</sup> von Acetylenentwicklern zum Gegenstande hat. Was die einzelnen Reinigungsmittel anbelangt, so ist neuerdings neben den schon im vorigen Jahrgange <sup>4)</sup> erwähnten namentlich auch der Chlorkalk empfohlen worden. In Folge von Explosionen, welche beim Ueberleiten von rohem Acetylen über eine Mischung von Chlorkalk mit Sägespänen eintreten, haben dann G. Benz <sup>5)</sup>, sowie F. B. Ahrens <sup>6)</sup> das Verhalten derartiger Gemenge näher untersucht und festgestellt, daß mit Wasser angefeuchtete Mischungen von Chlorkalk und Sägespänen sich von selbst erhitzen und daß bei Verwendung von Kieselguhr, Ziegelmehl etc. an Stelle von Holzsubstanz keine Gefahr zu befürchten ist <sup>7)</sup>.

Wenn man sich auch heute über die Zukunft des Acetylens noch

---

Öle bei der Gasbereitung, G. Schultz, D. R.-P. 101863 u. 105582. Cyangewinnung aus Kohlendampf, Scharer, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 877. Bestimmung des Benzoldampfes im Leuchtgas. O. Pfeiffer, ibid. S. 697. Glühkörper aus vanadinsäurem Zinkoxyd, D. R.-P. 105172. Zusatz zu 92021. Glühkörper, welche neben Cer und Thor noch Indium, Gallium etc. enthalten: D. R.-P. 104668. Zusammensetzung des Beschlages an Rauchfängern der Gasglühlichtapparate: C. Killing, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 841. Chem. Centralbl. 1900, 1, 154. — <sup>1)</sup> Die chemischen Gasselst- und Fernzündler bestehen im Wesentlichen aus einer Pille von Platinschwamm, welche nach dem Vorgange von Rosenfelder bzw. Duke mit einem Platindrahte in Verbindung gebracht und dadurch vom Platinmohr aus erhitzt wird. Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 737, 776. — <sup>2)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 319. — <sup>3)</sup> Die Zeitschrift „Acetylen in Wissenschaft und Industrie“ und Dingler's polyt. Journ. enthalten Berichte über die Acetylenfachausstellungen in Cannstatt, Budapest, Nürnberg, auf welche hierdurch verwiesen wird. — <sup>4)</sup> Dieses Jahrbuch 8, 322. Ueber die Reinigung des Acetylens mit Chromsäurelösung ist seitdem von Ullmann, sowie von Ullmann u. Goldberg im Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 374, eingehend berichtet worden. — <sup>5)</sup> Acetylen in Wissenschaft u. Technik 2, 250. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 777. — <sup>7)</sup> Lunge u. Cedercreuz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 651, haben zuerst den Chlorkalk als ein sicher wirkendes, insbesondere auch den Phosphorwasserstoff zerstörendes Reinigungsmittel für Acetylen vorgeschlagen; s. auch Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 869. Ueber die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungsmittel berichtet auch N. Caro, Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, S. 616, sowie C. Götting, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1879.

kein sicheres Urtheil bilden kann, so deutet doch Manches darauf hin, daß der Schwerpunkt dieser Industrie in der Verwendung des Gases zur Beleuchtung von Eisenbahnwaggons im Gemenge mit Oelgas liegt und daß der anderweitige Bedarf<sup>1)</sup> nicht mehr erheblich steigen wird.

In Bezug auf das Calciumcarbid liegen Neuerungen von Belang nicht vor. So viel einer Notiz in der Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure<sup>2)</sup> zu entnehmen ist, hat sich der bereits in diesem Jahrbuche<sup>3)</sup> erwähnte elektrische Schmelzofen von Memmo<sup>4)</sup> in italienischen Carbidfabriken eingeführt und außerdem mag erwähnt werden, daß auch neuerdings wieder auf die Vortheile der vorhergehenden Briкетirung der Rohstoffe<sup>5)</sup> bei der Calciumcarbidfabrikation hingewiesen worden ist<sup>6)</sup>.

**Literatur.** Liebetanz, Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylenechnik. 2. Aufl. O. Leiner, Leipzig 1899.

Gentsch, W., Glühkörper für Gasglühlicht. Deren Geschichte, Herstellung und Wirkungsweise. L. Simion, Berlin.

### Explosivstoffe.

In der Lage der Explosivstoffindustrie ist gegenüber dem Vorjahre keine Aenderung eingetreten, wenn man davon absieht, daß die Production an den verschiedenen Pulversorten und Sprengpräparaten erheblich gewachsen ist. Insbesondere sind Erfindungen von Belang nicht gemacht worden und von Untersuchungen, welche das Wesen oder die Wirkungsweise von Explosivstoffen im Allgemeinen zum Gegenstande haben, ist nur eine Arbeit von W. Wolff<sup>7)</sup>: „Ueber die bei Explosionen in der Luft eingeleiteten Vorgänge“, sowie ein Bericht von P. Vieille<sup>8)</sup>: „Ueber das Maß der relativen Wirkung von Minensprengstoffen“ zu nennen.

Da diesen Arbeiten eine größere Bedeutung zukommt, so sollen die dabei gewonnenen Resultate im Nachstehenden auszugsweise wiedergegeben werden.

Was zunächst die von Wolff ausgeführte Experimentalarbeit anbelangt, so ergeben sich aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial folgende Schlüsse: „Die durch Explosionen in der Luft

<sup>1)</sup> Auch zur Herstellung einer schwarzen Pigmentfarbe ist das Acetylen empfohlen worden: D. R.-P. 103 862. — <sup>2)</sup> 1899, S. 1309. — <sup>3)</sup> 1898, S. 322. — <sup>4)</sup> Auf diese Construction ist unter dem 2. September 1897 ein D. R.-P. ertheilt worden. — <sup>5)</sup> Landin, D. R.-P. 104 568. — <sup>6)</sup> Siehe ferner: Borchers, D. R.-P. 104 954 u. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 593, 1058. — <sup>7)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. n. F., 69, 329. — <sup>8)</sup> Mémorial des Poudres et Salpêtres 9, 29.

hervorgerufenen Wirkungen sind auf Schallbewegungen zurückzuführen. Der Unterschied zwischen der Explosionswirkung und dem Schall besteht darin, daß die Bewegung bei Explosionen die Folge von endlichen Verdichtungen ist, während der Schall als Bewegung von unendlich kleinen Verdichtungen aufgefaßt wird. Durch die Explosion wird im Explosionsherde eine Gasverdichtung erzeugt, welche sich nach allen Richtungen hin fortpflanzt. Die Gleichgewichtsstörung überträgt sich von Stelle zu Stelle und an jeder Stelle wiederholt sich unter abgeänderten Bedingungen der Vorgang im Explosionsherde. Das erschütterte Gebiet, die Explosionswelle, zerfällt nach einer endlichen Zeit in nach entgegengesetzten Richtungen der Wellennormale fortschreitende Wellenzüge, deren Form sich im Laufe der Bewegung ändert.

Ein Strömen von Luft — in dem Sinne, wie die bisherige Auffassungsweise die indirecten Wirkungen zu erklären versuchte — vom Explosionsherde fort nach ferner gelegenen Punkten hin oder umgekehrt findet, abgesehen von der nächsten Umgebung des Herdes, offenbar nicht statt, indem eine derartige translatorische Bewegung in größeren Entfernungen vom Explosionsherde nicht festgestellt werden konnte.

In Bezug auf den Bericht von Vieille ist zu bemerken, daß er die Ansichten der französischen Sprengstoffcommission über die zweckmäßigste Methode zur Ermittlung des Nutzeffectes von Sprengstoffen wiedergibt. Diese Ansichten gipfeln darin, daß die theoretische Sprengkraft eines Explosivstoffes, d. h. der Druck, welchen 1 kg desselben bei der Detonation in einem Raume von 1 Liter Inhalt entwickelt, auch dem Coëfficienten seines Nutzeffectes im Bergwerksbetriebe entspricht. Dabei ist es in den meisten Fällen belanglos, ob man die GröÙe des Gasdruckes auf experimentellem Wege ermittelt oder auf Grund bekannter thermochemischer Daten berechnet.

**Cellulosenitrate.** G. Lunge u. E. Weintraub<sup>1)</sup> haben sich der dankenswerthen Aufgabe unterzogen, die Differenzen in den Angaben von Eder und von Vieille über Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Cellulosenitrate aufzuheben<sup>2)</sup>. In dieser Absicht wurde reine Baumwollcellulose unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen der Einwirkung von Nitriensäuregemischen ausgesetzt, und festgestellt, daß die höchste mittelst Salpetersäure und Schwefelsäure erhaltliche Nitrierungsstufe einer 11fach nitrierten Cellulose  $C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$  entspricht; wie dies Vieille schon früher nachgewiesen hatte. Dagegen erhielten Lunge u. Weintraub durch Behandeln von Cellulose mit einem

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 441, 467. — <sup>2)</sup> Sprengstoffe und Zündwaaren von C. Haefsermann. Stuttgart 1894, S. 21.



Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid ein Präparat, dessen Stickstoffgehalt annähernd auf ein Hexanitrat stimmte, wie ein solches schon früher von Hoitsema<sup>1)</sup> beschrieben worden ist. Andererseits gelangten R. Bumeke u. R. Wolfenstein<sup>2)</sup> durch Behandeln von Cellulose mit Salpetersäure ohne Zusatz von Schwefelsäure zu Producten, welche sie als Nitrohydrocellulosen ansprechen und welche sich von den technischen Cellulosenitratn durch ihre structurlose Beschaffenheit unterscheiden.

Ueber das Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide aus Collodiumwolle<sup>3)</sup> liegen Mittheilungen von Wyss-Naef<sup>4)</sup>, von Chandelon<sup>5)</sup>, sowie von Hassak<sup>6)</sup> vor und hat letzterer namentlich den Vorgang bei der Denitrirung mittelst Ammoniumsulfhydrat näher studirt.

Die übrigen hier nur zu citirenden Veröffentlichungen über Cellulosenitrate haben die Stabilität der Schießbaumwollen<sup>7)</sup>, die Methoden zur Untersuchung von rauchlosen Pulvern<sup>8)</sup>, ein Verfahren zur Herstellung eines Schießpulvers durch Nitriren von mit Kohlehydratlösungen getränkten und dann getrockneten Muscineen und Sphagneen<sup>9)</sup>, sowie die maschinelle Seite der Fabrikation des Celluloids<sup>10)</sup> zum Gegenstande.

**Sprengstoffmischungen.** Trotzdem die große Empfindlichkeit der Chloratmischungen gegen Erschütterungen etc. allgemein bekannt ist, wird das Kaliumchlorat immer wieder als Sauerstoffträger empfohlen. Daß dieser Körper auch für sich explodiren kann, wenn er sehr rasch auf hohe Temperatur erhitzt wird, geht aus der am 14. Mai 1899 erfolgten Explosion der Kurtz Chemical Works zu St. Helens hervor, in welchem Falle allerdings die Gegenwart von brennendem Holz<sup>11)</sup>, sowie von schwefelcalciumhaltenden Sodarückständen<sup>12)</sup> von großer Bedeutung gewesen sein dürfte.

Auch das Ammoniumperchlorat<sup>13)</sup> wird neuerdings wieder zu

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 173. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2493. — <sup>3)</sup> Ein für die verschiedenen Zwecke (Lackfabrikation, Herstellung von photographischen Filmen, Glühstrümpfe etc.) besonders geeignetes Product läßt sich durch Behandeln der entsäuerten Collodiumwolle mittelst Permanganatlösung erhalten. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 30. — <sup>5)</sup> Sitzungsbericht der Association belge des chimistes vom 8. Jan. 1899. Im Auszuge: Chem.-Ztg. 1899, S. 65. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 89. — <sup>7)</sup> Hoitsema, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 705. — <sup>8)</sup> Moniteur scientifique 1899, p. 820; Chem.-Ztg. 1899, Repert., S. 93. — <sup>9)</sup> Leuschel, D. R.-P. 105 877 v. 23. Nov. 1898, Cl. 78. — <sup>10)</sup> Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure 1899, S. 524. — <sup>11)</sup> Berthelot, Compt. rend. 129, 926. Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1900, 1, 165. — <sup>12)</sup> Dupré, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1144. Weiterhin sind Vermuthungen über die Ursache der erwähnten Explosion von Döllner, Die Chemische Industrie 1898, S. 443, von Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 633 u. A. ausgesprochen worden. — <sup>13)</sup> Zum Zwecke der Herstellung von Ammoniumperchlorat setzt U. Alvisi, D. R.-P. 103 993 v. 10. Juni 1898, Natriumperchlorat mit Ammoniumnitrat um.

sprengtechnischen Zwecken vorgeschlagen, und zwar sowohl im Gemenge mit aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen etc.<sup>1)</sup>, als auch im Gemenge mit Knallquecksilber<sup>2)</sup>; doch läßt sich vorläufig nicht beurtheilen, ob das Perchlorat sich mit Erfolg in die Praxis einführen wird.

Was die Ammoniumnitratmischungen<sup>3)</sup> anbelangt, so finden diese trotz ihrer verhältnißmäßig geringen Kraftleistung — dem Dynamit gegenüber — eine steigende Verwendung in Schlagwettergruben, namentlich seitdem man gefunden hat, daß die Wetter-sicherheit durch einen, wenn auch nur geringen Zusatz von Chromat zu der Mischung wesentlich erhöht wird<sup>4)</sup>. Ob dagegen ein Zusatz von Chlorschwefel zu Sprengstoffen, wie ihn v. Stubenrauch<sup>5)</sup> empfiehlt, von irgend welchem Nutzen ist, muß dahingestellt bleiben.

Die übrigen Mittheilungen beziehen sich auf sonstige Sicherheitssprengstoffe<sup>6)</sup>, auf den Kohlenoxydgehalt von Explosionsproducten<sup>7)</sup>, auf die Zusammensetzung von braunem Schießpulver-rückstand<sup>8)</sup>, sowie auf eine bestimmte Art von Sprengpatronen<sup>9)</sup>, auf ein Verfahren zum Besetzen von Bohrlöchern<sup>10)</sup> und auf einen elektrischen Minenzünder<sup>11)</sup>.

#### Anhang.

**Zündwaaren etc.** Außer den bereits erwähnten sind im Jahre 1899 noch folgende deutsche Patente in Classe 78 ertheilt worden:

- a) auf Blitzlichtpulver: Nr. 101528 v. 25. März 1897; 101735 v. 6. Jan. 1898; 103162 v. 28. Sept. 1898; 103518 v. 27. Febr. 1898;
- b) auf Blitzlichtlampen: Nr. 100710 v. 5. April 1898; 104189 v. 27. Febr. 1898; 104633 v. 8. Nov. 1898;
- c) auf Zündband: Nr. 103315 v. 7. Aug. 1898;
- d) auf Zündmassen für Streichhölzer: Nr. 101736 v. 5. April 1898; 103517 v. 7. April 1897; 104190 v. 25. Oct. 1898; 105061 v. 9. März 1898; 105672 v. 28. Sept. 1898;
- e) auf maschinelle Vorrichtungen zur Zündholzfabrikation: Nr. 103094 v. 12. März 1897; 103332 v. 17. Juli 1897; 103468 v. 3. Mai 1898; 104015 v. 23. Oct. 1897; 105639 v. 25. Oct. 1898.

<sup>1)</sup> Société de produits chimiques et d'explosives, Bergès Corbin et Co., D. R.-P. 100522 u. 100523 v. 11. Juni 1897. — <sup>2)</sup> Alvisi, Chem. Centralbl. 1899, 2, 461, 548. — <sup>3)</sup> Eine eingehende Beschreibung des in den französischen Staatspulverfabriken üblichen Verfahrens zur Herstellung von Ammoniumnitrat, sowie von Nitronaphtalin, wie solches zu Sicherheitssprengstoffen Verwendung findet, ist im *Mémorial des Poudres et Salpêtres* 9, 58 bezw. 38 enthalten. — <sup>4)</sup> Der Vorschlag, den Ammonnitratmischungen Chromat zuzusetzen, rührt von v. Dahmen, D. R.-P. 89871 her, s. dieses Jahrb. 6, 310. — <sup>5)</sup> D. R.-P. 104505 v. 28. Jan. 1898. Wasserdichtmachen von Sprengstoffen durch Zusatz von Chlorschwefel, Oel oder Kohlenwasserstoffen. — <sup>6)</sup> Sprengstoff Pyrodialit, Glückauf 1899, S. 126. — <sup>7)</sup> Heise, *ibid.* 1899, S. 341. — <sup>8)</sup> Seton und Stevenson, Chem. News 80, 221. — <sup>9)</sup> Böhm, D. R.-P. 105833 v. 29. Mai 1898. — <sup>10)</sup> Pyroicide Tamping Co., D. R.-P. 103731 v. 18. Jan. 1898. — <sup>11)</sup> Tirmann, D. R.-P. 105352 v. 15. Jan. 1899.

## Chemische Großindustrie.

**Salpetersäure.** Der steigende Bedarf an Salpetersäure hat zur Folge, daß sich das Interesse in höherem Maße wie bisher der Fabrikation dieser Säure zuwendet und ist insbesondere das Valentiner'sche Vacuumdestillationsverfahren [vgl. Jahrb. 2, (1892) 338; 6, (1896) 312] von mehreren Seiten eingehend gewürdigt worden.

Unter den diesbezüglichen Veröffentlichungen<sup>1)</sup> verdient ein Bericht von M. Bruley<sup>2)</sup> besondere Beachtung, weil der Verf. vergleichsweise auch die Resultate mittheilt, welche unter Beibehaltung der Valentiner'schen Apparatur, aber ohne Benutzung der Luftpumpe erhalten wurden. Weiterhin ist ein neuer, theilweise aus Blei<sup>3)</sup> bestehender, nach Art eines Rückfluskkühlers wirkender Condensationsapparat für concentrirte Säure, sowie ein neues Zersetzungsverfahren<sup>4)</sup> vorgeschlagen worden, welches letzteres darin besteht, daß man das Nitrat mit Natriumpolysulfaten erhitzt. Das zuletzt genannte Verfahren soll den Vortheil bieten, daß es einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht und auch ohne Anwendung hochconcentrirter Schwefelsäure starke Salpetersäure liefert.

**Analytisches.** Ueber die verschiedenen, zur Bestimmung von Salpetersäure neben Hydroxylamin und Ammoniak vorgeschlagenen Methoden berichtet von Knorre<sup>5)</sup>, während H. Erdmann<sup>6)</sup> die 1-Amido-8-naphtol-4—6-disulfosäure als das geeignetste Mittel zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen von salpetriger Säure<sup>7)</sup> im Brunnenwasser empfohlen hat.

**Schweflige Säure.** Mit der präzisen Feststellung einzelner Eigenschaften der flüssigen schwefligen Säure, wie specifisches Gewicht, Zusammendrückbarkeit, Verhalten gegen Eisen etc. hat sich A. Lange<sup>8)</sup> beschäftigt, ohne jedoch das bereits bekannte Thatsachenmaterial wesentlich durch neues vermehrt zu haben.

**Schwefelsäure.** Wiewohl die einheimische Production an Schwefelsäure im verflossenen Jahre erheblich gestiegen ist, konnte doch der wachsende Bedarf an diesem wichtigen Producte nicht ganz gedeckt werden, ein unzweideutiges Zeichen, daß die chemische

<sup>1)</sup> K. Francke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 269, 779; Bergmann, *ibid.* 1898, S. 1003. — <sup>2)</sup> Mémorial des Poudres et Salpêtres 1897 — 1898, 9, 80. — <sup>3)</sup> Skogland, D. R.-P. 104375 und 105704 vom 6. Oct. 1897. Hierzu verdient bemerkt zu werden, daß sich Rohrleitungen aus Aluminium für flüssige Säure in der Praxis gut bewährt haben. Auch der Einwirkung von Salpetersäuredämpfen, wie sich solche bei gewöhnlicher Temperatur aus Nitrirsäure entwickeln, widersteht die Flamme sehr gut. — <sup>4)</sup> Chemische Fabrik Rhenania, D. R.-P. 106962. — <sup>5)</sup> Die chemische Industrie 1899, S. 254. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, 210 (1900). — <sup>7)</sup> Ueber ein Mittel zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaction mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen s. Ammino, Zeitschr. f. analytische Chem. 38, 429. — <sup>8)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 275, 300, 595.

Industrie Deutschlands immer noch in mächtigem Aufschwunge begriffen ist<sup>1)</sup>.

Was das Bleikammerv Verfahren anbetrifft, so hat R. Nörrenberg<sup>2)</sup> versucht, die Zusammensetzung von Zinkblenderöstgasen, ihren Auftrieb und ihre Geschwindigkeit in den einzelnen Theilen des Ofen- und Kammersystems, sowie die dabei stattfindenden Druckverluste auf rechnerischem Wege zu ermitteln und dadurch zu einem Bilde der Zugverhältnisse zu gelangen, welches der Praxis möglichst nahe kommt. Wie späterhin K. Eichhorn<sup>3)</sup> ausgeführt hat, ist jedoch die von Nörrenberg benutzte Methode nicht immer einwandfrei und räth Eichhorn deshalb einstweilen davon ab, alle von Nörrenberg gefundenen Resultate auf die Construction von Oefen und Kammern ohne Weiteres anwenden zu wollen<sup>4)</sup>.

Lebhaftes Interesse wird der Chemiker den Arbeiten von G. Lunge und E. Weintraub<sup>5)</sup> über das Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure und Salpetersäure entgegen bringen, durch welche die Richtigkeit der Lunge'schen Theorie des Bleikammerprocesses in ihrem ganzen Umfange bestätigt wird.

Zum Concentriren von Kammersäure etc. ist neuerdings von Krell bezw. E. Hartmann<sup>6)</sup> eine Vorrichtung empfohlen worden, welche auch heute noch Beachtung verdient, trotzdem jetzt in manchen Etablissements zum Anreichern mäßig starker Säuren Anhydrid benutzt wird<sup>7)</sup>. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem als Concentrationsgefäß dienenden, mit einer schmiedeeisernen Schutzhülse versehenen Rohre aus Platin<sup>8)</sup>, welches horizontal gelagert und an beiden Enden durch halbkreisförmige Scheiben aus Platin theilweise geschlossen ist, so daß es beim Betriebe zur Hälfte mit Säure gefüllt bleibt. Dieses Rohr befindet sich in einem Bade von geschmolzenem Blei und wird mittelbar durch dieses etwas über den Siedepunkt der durchfließenden Schwefelsäure er-

<sup>1)</sup> Ueber die deutsche Production finden sich Angaben in Chem. Ind. 1899, S. 473, in welcher Zeitschrift auch Mittheilungen über die Fabrikation chemischer Producte in Rußland (S. 387) und in China (S. 325) enthalten sind.

— <sup>2)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 46, 68, 237. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 150.

— <sup>4)</sup> Ob die von Th. Meyer, Chem.-Ztg. 1899, S. 293 vorgeschlagenen Bleikammern mit spiralförmiger Gascirculation thatsächlich die gerühmten Vorzüge besitzen, läßt sich erst feststellen, wenn Betriebsergebnisse vorliegen. —

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 393, 417. — <sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 401 a. a. S. 147, 629. Die Vortheile des Krell'schen Concentrationsverfahrens (D. R.-P. 83 540) sind neuerdings eingehend von M. Liebig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 184, geschildert worden. — <sup>7)</sup> Insbesondere sind viele Schiefswollfabriken dazu übergegangen, die Abfallsäuren durch Zusatz von Oleum und von Salpetersäuremonohydrat wieder auf den für Nitrirzwecke erforderlichen Gehalt zu bringen. — <sup>8)</sup> Unter Umständen kann auch Gufseisen verwendet werden, da dieses Metall durch Säure von mehr als 95 Proc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehalt nur wenig angegriffen wird.

hitzt, wobei das concentrirte Product und die Säuredämpfe gesondert abgeführt werden.

So viel bekannt geworden, eignet sich der Apparat namentlich zum Concentriren von Gloversäure, indem er pro 100 kg 66 grädiger Säure aus Gloversäure von 1,70 spec. Gew. nur ca. 15 kg Kohlen erfordert.

In Bezug auf die Anhydridfabrikation ist zu berichten, daß weitergehende Einzelheiten über die bereits im Vorjahre erwähnten verbesserten Arbeitsweisen<sup>1)</sup> bislang nicht bekannt geworden sind. Auch über das Verfahren des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim, bei welchem an Stelle von Platin Eisenoxyd bezw. Kiesabbrand als Contactsubstanz benutzt wird, liegen außer der Patentschrift<sup>2)</sup> und einer Richtigstellung von G. Lunge<sup>3)</sup> keine sonstigen Mittheilungen vor. Ob thatsächlich mit Eisenoxyd ebenso vortheilhaft als wie mit platinirtem Asbest gearbeitet werden kann, läßt sich nur auf Grund längerer praktischer Erfahrung endgültig entscheiden; auf alle Fälle ist aber den Bestrebungen, das Platin zu umgehen, angesichts des hohen Preises dieses Edelmetalles ein voller Erfolg zu wünschen. In wie weit sich die übrigen, schon von Wöhler als wirksame Contactsubstanzen erkannten Metalloxyde für den in Rede stehenden Zweck eignen, ist in der Patentschrift nicht weiter ausgeführt, wie auch über die Brauchbarkeit der sonst als wirksame Sauerstoffüberträger bekannten Agentien, wie z. B. Vanadinsäure, keine Angaben gemacht werden<sup>4)</sup>.

**Analytisches.** Außer einer von L. Grünhut<sup>5)</sup> ausgearbeiteten Tabelle zur Berechnung von Oleumanalysen liegt eine Anzahl von Mittheilungen vor, welche sich auf die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen (Schwefelkies etc.) beziehen<sup>6)</sup>.

**Elektrolyse von Alkalichloridlösungen.** a) Alkali und Chlor. Bei Gelegenheit eines auf dem Wiener Congress für angewandte Chemie gehaltenen Vortrages hat sich C. Kellner<sup>7)</sup> über den gegenwärtigen Stand der Gewinnung von Alkali und Chlor<sup>8)</sup> auf elektrolytischem Wege geäußert und dabei sowohl die

<sup>1)</sup> Das Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst ist inzwischen unter Nr. 105876 patentirt worden. Sonstige, sehr allgemein gehaltene Mittheilungen über Anhydridfabrikation finden sich in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 315 und Chem.-Ztg. 1899, S. 977.

— <sup>2)</sup> D. R.-P. 107995. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 80. — <sup>4)</sup> Vom Berichterstatter angestellte Versuche, durch Ueberleiten eines Gemenges von schwefliger Säure und Luft über ein erhitztes Gemisch von Thoroxyd mit Ceroxyd Schwefelsäure zu gewinnen, haben ein negatives Resultat ergeben.

— <sup>5)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. — <sup>6)</sup> Küster u. Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 97; G. Lunge, ibid. 19, 454; G. Lunge, ibid. 21, 194; Heidenreich, ibid. 20, 233; C. Meineke, Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 209. Thiel, ibid. 38, 202. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1080. — <sup>8)</sup> Auf elektrolytischem Wege hergestelltes Chlor kann 0,5 bis 0,8 Vol.-Proc. Chloroxyd enthalten (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 311).

Diaphragmen- als auch die auf der Benutzung einer Quecksilberkathode basirenden Verfahren besprochen.

Von Diaphragmenmassen hat sich bislang nur mit Salzsäure porös gemachter Cement<sup>1)</sup> bewährt, welcher, so viel bekannt geworden, zu diesem Zwecke von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, von den Consolidirten Alkaliwerken Westeregeln, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der Société des Usines de produits chimiques de Monthey (Schweiz) u. A. benutzt wird.

In Bezug auf die Quecksilberverfahren theilt Kellner mit, daß das von ihm und Kastner ausgearbeitete Verfahren<sup>2)</sup> sehr befriedigend arbeite und einen Nutzeffect von 90 Proc. der Theorie liefere. Unter den verschiedenen zur Amalgamerzeugung vorgeschlagenen Apparaten erscheint der neuerdings der Firma Solvay u. Co. in Brüssel<sup>3)</sup> patentirte als der am zweckmässigsten construirte; doch ist bislang nicht bekannt geworden, ob sich derselbe in der Praxis bewährt hat, wie denn überhaupt so gut wie keine Nachrichten über die Einzelheiten elektrolytischer Arbeitsweisen in die Oeffentlichkeit gelangen. Bei dieser Sachlage ist es nicht möglich, sich ein klares Urtheil darüber zu bilden, ob das Quecksilberverfahren dem Diaphragmenverfahren überlegen ist oder umgekehrt. Es scheint jedoch, daß im großen Ganzen zur Zerlegung von Chlorkalium mit Diaphragmen ausgerüstete Bäder bevorzugt werden<sup>4)</sup>, während die Kochsalzelektrolyse vorzugsweise mittelst Quecksilberkathode<sup>5)</sup> durchgeführt wird<sup>6)</sup>.

Weiterhin ist von Engelhard (Zeitschrift des Oesterreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins, 1899, Nr. 18) kürzlich mitgetheilt worden, daß von dem Verein für chemische und metallurgische Production in Aussig ein Verfahren benutzt wird, bei welchem weder Diaphragmen, noch Quecksilber Verwendung findet, und bei welchem sich die Alkalilauge in Folge ihres höheren spe-

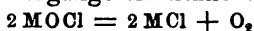
---

<sup>1)</sup> Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie, München-Leipzig, S. 464. — <sup>2)</sup> Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie, München-Leipzig, S. 468. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 104 900 vom 19. März 1898. — <sup>4)</sup> Die bei den Diaphragmenverfahren resultirenden Alkalilaugen enthalten neben Chloriten noch von der Cementmasse stammende Verunreinigungen, welche zum großen Theil in Form eines grauen Schlammes hinterbleiben, wenn man das nach dem Verdampfen gewonnene feste Alkalihydrat in wenig Wasser aufnimmt. Nach einem Engl. Patent der Chemischen Fabrik Griesheim (Nr. 11650 vom 23. Mai 1898) läßt sich ein weit reineres Product dadurch erzielen, daß man die höchst concentrirte Rohlauge vor dem Eindampfen mit oder ohne Verwendung einer Membran diffundiren läßt. — <sup>5)</sup> Die übrigen, im Laufe des Berichtsjahres auf Quecksilberverfahren ertheilten Patente tragen die Nummern 102 774 und 105 298. — <sup>6)</sup> Ueber den Hulinproceß, bei welchem eine Kathode von geschmolzenem Blei benutzt wird, s. Eng. and Mining Journ. 1899, S. 497.

cifischen Gewichts am Boden des Bades ansammelt, während das Chlor oben entweicht.

b) Hypochlorit. In wie weit bei der Construction der bisher bekannt gewordenen Apparate den heutigen theoretischen Anschauungen Rechnung getragen ist, geht aus einer sehr dankenswerthen Arbeit von F. Förster<sup>1)</sup> hervor, welcher alle für die „Salzelektrolyse“ in Betracht kommenden Verhältnisse sowohl nach der wissenschaftlichen als auch nach der technischen Seite hin klar gelegt hat. Im weiteren Verfolg dieses Gegenstandes ist auch A. Sieverts<sup>2)</sup> in Uebereinstimmung mit älteren Angaben Oettel's zu dem Ergebniss gelangt, daß eine hohe Stromdichte die Ausbeute an Hypochlorit vortheilhaft beeinflusst und daß eine Temperaturerhöhung während der Elektrolyse die reducirende Wirkung des kathodischen Wasserstoffs auf das bereits gebildete Hypochlorit begünstigt, wogegen die Concentration der Salzlösung ziemlich belanglos ist. Außerdem hat Sieverts die Richtigkeit der von Förster und Bischoff geäußerten Ansicht, daß das energische Bleichvermögen der elektrolytisch hergestellten Hypochloritlösungen mit einem Gehalt derselben an freier unterchloriger Säure im Zusammenhange stehe, auf Grund sorgfältiger Versuche bestätigen können. Eine mehr theoretische Richtung verfolgen die Arbeiten von R. Lorenz und H. Wehrlin<sup>3)</sup> über Kochsalzzerlegung, deren Resultate sich jedoch nicht auszugsweise wiedergeben lassen.

c) Chlorat. Die Bedingungen, unter welchen die Umwandlung von Hypochloriten in Chlorate erfolgt, sind neuerdings von F. Förster und J. Jorre<sup>4)</sup> eingehend studirt worden, nachdem einige Jahre zuvor Bhaduri<sup>5)</sup> dargethan hatte, daß die Umwandlung der Alkalihypochlorite in Chlorate bei Gegenwart von Alkali unter dem Einflusse des Lichtes oder bei höherer Temperatur mit einigermaßen nennenswerther Geschwindigkeit verläuft, doch nie, ohne von einem Nebenvorgange im Sinne der Gleichung:



begleitet zu sein. Förster und Jorre haben nun weiterhin gefunden, daß die Chloratbildung, wenn man von der durch die erwähnten Ursachen hervorgerufenen freiwilligen Umlagerung der Hypochlorite absieht, stets ein Oxydationsvorgang ist, welcher unter gewissen Umständen entweder — wie schon Gay-Lussac und später Lunge und Landolt gezeigt haben — durch Einwirkung freier unterchloriger Säure auf Hypochlorite und Chloride, oder aber durch Elektrolyse von alkalischen Chloridlösungen herbeigeführt wird. Daß dabei Chlorat auch direct und ohne Dazwischen-

<sup>1)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 501, 534. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 364, 374. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 389, 408, 419, 437. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 53. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 385.

kunft von Hypochlorit aus Chlorid in Folge rein anodischer Vorgänge entstehen kann, ist gleichfalls von Förster<sup>1)</sup> im Einklange mit früheren Arbeiten Oettel's, Haber's und Wohlwill's dargehan worden<sup>2)</sup>).

Was die Technik der elektrolytischen Chloratfabrikation anbelangt, so liegt darüber nur eine den Kern der Sache kaum berührende Mittheilung von Kershaw<sup>3)</sup> vor, welcher die auf eine Jahresproduction von 3000 Tonnen eingerichteten Chloratwerke zu Chedde in Savoyen kurz beschreibt und die Ansicht äußert, daß selbst bei einer Energieausbeute von nur 20 Proc. das elektrolytische Verfahren dem älteren chemischen überlegen ist.

Ob der von E. Müller<sup>4)</sup> vor Kurzem angegebene Kunstgriff, durch Zusatz einer kleinen Menge von Dichromat zu der Chlorkaliumlösung die Reduction des Hypochlorits an der Kathode zu verringern und dadurch die Ausbeute an Chlorat zu erhöhen, in der Praxis benutzt wird, entzieht sich zur Zeit der Beurtheilung.

**Ammoniaksoda.** Das Verfahren sowie die Apparatur hat in den letzten Jahren keine Aenderung erfahren<sup>5)</sup> und ist nur erwähnenswerth, daß nach Mittheilungen von H. Schreib bei der in Nordamerika üblichen Arbeitsweise ca. 70 Proc. des aufgewandten Chlornatriums umgesetzt werden.

**Analytisches.** Die diesbezüglichen Mittheilungen haben ein Verfahren zur Untersuchung von Hypochlorit-Chloratgemischen<sup>6)</sup> sowie eine neue Bestimmungsweise des Chlorkalks<sup>7)</sup> zum Gegenstande und sind nicht von allgemeinem Interesse.

**Literatur.** Lunge, G., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. F. Springer, Berlin 1900, 3. Aufl., 2 Bde.

**Chrompräparate.** Das bereits im vorigen Jahrgang S. 336 erwähnte Verfahren zur Regenerirung der Chromsäure aus sauren Chromsulfatlaugen auf elektrolytischem Wege<sup>8)</sup> ist von F. Regelsberger<sup>9)</sup> näher studirt worden, wobei sich ergeben hat, daß bei Anwendung einer Anode aus Blei intermediär Bleisuperoxyd gebildet wird, welches sauerstoffübertragend auf das Chromoxyd wirkt. Unter Umständen erreicht die Ausbeute beinahe die theoretische, während bei Benutzung einer Anode aus Platin höchstens ca. 70 Proc. des Stromes zu Oxydationszwecken nutzbar gemacht werden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 33. — <sup>2)</sup> Förster, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 253, s. a. Wohlwill, ibid. 6, 227, 410. — <sup>3)</sup> Eng. and Mining Journ. 1899, II, 677, S. 677. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 469, s. a. A. Brochet, Chem. Centralbl. 1900, 1, 452. — <sup>5)</sup> Der Vorschlag von M. Adler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 201, 206, mit der Ammoniaksodafabrikation die Herstellung von krystallisirtem Salmiak zu verbinden, ist ohne Einfluß auf die seitherige Arbeitsweise. — <sup>6)</sup> Ditz und Knöpfelmacher, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1195, 1207. — <sup>7)</sup> Wolowski, Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 771. — <sup>8)</sup> Das Verfahren ist seitdem unter Nr. 103 860 patentirt worden. — <sup>9)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 123.



Auch die Reduction von Chromoxyd in Form von Chromalaunlösung zu metallischem Chrom soll nach The Electro-Metallurgical Co. Lt. London<sup>1)</sup> unter bestimmten Bedingungen technisch gut durchführbar sein; doch erscheint es von vornherein mindestens fraglich, ob sich das beschriebene Verfahren praktisch bewähren wird.

Von den sonstigen auf Chrompräparate bezüglichen Mittheilungen ist noch eine Notiz von Goebel<sup>2)</sup> zu erwähnen, welche die Herstellungsweise der verschiedenen, als Malerfarbe brauchbaren Bleichromate zum Gegenstande hat.

**Manganpräparate.** Die unter dieser Rubrik zu verzeichnen den Veröffentlichungen betreffen Verbesserungen des bekannten Verfahrens der elektrolytischen Oxydation von Alkalimanganaten zu Permanganaten und sind nur von untergeordnetem Interesse<sup>3)</sup>.

### Düngerfabrikation.

Die Production und der Absatz an den verschiedenen Düngemitteln sind in stetem Steigen begriffen und geht damit das Anwachsen des Imports an Phosphoriten Hand.

Als in größter Menge importirtes, phosphorsäurehaltendes Rohmaterial ist das Floridaphosphat anzusehen, welches einen durchschnittlichen Gehalt von 70 bis 80 Proc. Tricalciumphosphat aufweist<sup>4)</sup>. Daneben werden ansehnliche Mengen von 60 bis 65 proc. algerischem Phosphat eingeführt, während das erst in der letzten Zeit in Aufnahme gekommene tunesische Gufsaphosphat in der Regel nur 55 bis 60 Proc. Calciumphosphat enthält<sup>5)</sup>.

Was das Thomasmehl<sup>6)</sup> anbelangt, so hat seine Verwendung gleichfalls erheblich zugenommen und sind im verflossenen Jahre ca. 16 Millionen Centner dieses Productes von der deutschen Landwirtschaft<sup>7)</sup> aufgenommen worden, was eine bedeutende Einfuhr von Thomasschlacke zur Folge hatte<sup>8)</sup>.

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. 105847 vom 7. Septbr. 1898. — <sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 542. — <sup>3)</sup> Salzbergwerk Neu-Staßfurt, D. R.-P. 101710 vom 4. Jan. 1898 und F. Deifler, D. R.-P. 105008 vom 14. Aug. 1898. — <sup>4)</sup> von Grueber, Chem.-Ztg. 1900, S. 7. — <sup>5)</sup> Ueber das Vorkommen geringprocentiger Phosphorite in Japan hat K. Tsunets, Chem.-Ztg. 1899, S. 800, 825 berichtet. — <sup>6)</sup> Ueber die Löslichkeit der Phosphorsäure aus Thomasmehl und Rohphosphaten in Hochmoorböden und die Abhängigkeit derselben von dem Gehalte des Bodens an freier Humussäure s. Landwirthschaftliche Jahrbücher 1899, S. 392, s. a. ibid. 1899, S. 305. — <sup>7)</sup> Ueber die Düngemittelindustrie und die Regelung des Düngemittelhandels in den Vereinigten Staaten von Nordamerika s. Die Chemische Industrie 1899, S. 529 bezw. Chem.-Ztg. 1899, S. 268. — <sup>8)</sup> Um den Gehalt der Thomasschlacken an citratlöslicher Phosphorsäure zu erhöhen, empfiehlt K n o p, die Schlacken mit

Auch das Knochenmehl erfreut sich einer wachsenden Beachtung; doch erreichte der inländische Absatz immerhin nur die Ziffer von 1,5 Millionen Centnern. Behufs Verarbeitung der Phosphorite, des Knochenmehles etc. auf Superphosphat mittelst Schwefelsäure werden neuerdings ziemlich allgemeine maschinelle Vorrichtungen benutzt, unter welchen die von F. Lorenzen construirte Aufschlußmaschine<sup>1)</sup> den ersten Rang einnimmt und deshalb große Verbreitung gefunden hat. Auch das Umwenden des aufgeschlossenen Materials während des Trocknens erfolgt auf mechanischem Wege und liefern die Trockendarren von Zimmermann, von Möllerpfeiffer u. A. direct eine trockene, „maschinenstreibbare“ Waare.

Die häufig gemachte Beobachtung, daß der Gehalt mancher, namentlich aus Floridaphosphoriten hergestellter Superphosphate an wasserlöslicher Phosphorsäure bei längerem Lagern zurückgeht, hat von jeher das Interesse der beteiligten Kreise wachgerufen, ohne daß jedoch bis jetzt die Ursache dieser Erscheinung in völlig einwurfsfreier Weise aufgeklärt worden wäre. Neuerdings glaubt nun Klippert nachgewiesen zu haben, daß nur solche Superphosphate, welche aus mehr als 2 Proc. Eisen- und Aluminiumoxyd enthaltenen Phosphoriten hergestellt sind, Neigung zum „Zurückgehen“ zeigen und Schuch<sup>2)</sup> beschreibt eine Methode, welche erlauben soll, durch einen wenig Zeit beanspruchenden Versuch ein sicheres Urtheil über das Verhalten eines Superphosphats bei langem Lagern zu gewinnen.

**Analytisches.** Behufs Bestimmung der Gesamtposphorsäure in den Thomasschlacken empfiehlt C. Aschmann<sup>3)</sup>, die Proben statt mit Schwefelsäure etc. mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzuschließen, während W. Hoffmeister<sup>4)</sup> in der Humussäure ein Mittel gefunden haben will, welches die Phosphorsäure der verschiedenen Phosphate zu unterscheiden ermöglicht.

## Glas, Cement und Materialien der keramischen Industrie.

**Glas.** In einer umfangreichen Abhandlung über die Constitution des Glases und verwandter Erzeugnisse hat K. Zulkowski<sup>5)</sup> für eine große Anzahl von Silicaten, Boraten und Aluminaten Con-

Silicaten der Alkalien und Erdalkalien zu mischen und das Gemisch zu glühen (D. R.-P. 101205) oder aber den noch flüssigen Schlacken Sand oder Stäfsfurter Kalisalze beizumengen (D. R.-P. 107512), während Gawalowski, Chem. Centralbl. 1899, 2, 516, vorschlägt, die Thomasschlacken auf präcipitirtes Tricalciumphosphat zu verarbeiten. — <sup>1)</sup> D. R.-P. 101206, s. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 176. — <sup>2)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 152. — <sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 435. — <sup>4)</sup> Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1899, 1, 1164. — <sup>5)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 280.

stitutionsformeln entwickelt, auf welche jedoch erst dann eingegangen werden kann, wenn die Ergebnisse der von diesem Forscher bereits in Angriff genommenen weiteren Untersuchungen bekannt geworden sind.

Eine weniger speculative Richtung verfolgen die Arbeiten von A. Granger<sup>1)</sup> und von O. Inwald<sup>2)</sup>, welch ersterer Tabellen über Schmelzbarkeit, Erweichungspunkt und Zusammensetzung von Gläsern, sowie Recepte zur Herstellung farbiger Gläser mittheilt, während der letztere die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Phosphatgläsern eingehend studirt hat.

Von sonstigen auf das Glas bezüglichen Notizen ist nur noch die Angabe von Drosbach<sup>3)</sup>, daß sich Neodym bezw. Neodymverbindungen zum Entfärben eisenoxydulhaltender Glassätze eignen, erwähnenswerth.

**Cement etc.** Die Lösung der vom wissenschaftlichen wie technischen Standpunkte aus gleich wichtigen Frage, ob und wie viel Kalk im Portlandcement bezw. in den Cementklinkern im freien Zustande vorhanden ist, wurde neuerdings wiederum auf verschiedenen Wegen in Angriff genommen. So haben sich O. Wormser und O. Spanjer<sup>4)</sup> bemüht, den freien Kalk dadurch in Lösung zu bringen, daß sie den Cement mit alkoholischer Aluminiumchloridlösung, welche nicht zersetzend auf Silicate wirkt, behandelten, während F. Hart<sup>5)</sup> zum Ausziehen des Kalkes alkoholische Jodlösung, in welchem Agens sich alle im Cement vorhandenen Basen in Form von Jodiden lösen, benutzt, und B. Stauer<sup>6)</sup> durch Ueberführen des Kalks in Calciumsulfid- bezw. Sulfhydrat zum Ziele zu gelangen sucht. Die von den genannten Experimentatoren gefundenen Werthe weichen zwar im Einzelnen erheblich von einander ab, weisen aber darauf hin, daß ca. 30 Proc. freier Kalk im Cement enthalten sind. Die übrigen auf den Cement bezüglichen Mittheilungen betreffen die Wirkung des Meerwassers auf Cement bezw. auf hydraulische Bindemittel<sup>7)</sup>, den Magnesiagehalt<sup>8)</sup>, den Einfluß der Mahlung<sup>9)</sup> und die Zersetzung des Cements unter dem Einflusse von Bacterien<sup>10)</sup>.

Im Anschluß an den Cement ist noch zu berichten, daß die Ursache des Erhärtens von mit Wasser verrührtem, mehr oder weniger stark gebranntem Gyps nach K. Zulkowski<sup>11)</sup> in der Bildung von Kalksalzen einer Hexa- bezw. einer Tetrahydroxylschwefel-

<sup>1)</sup> Moniteur scientifique [4] 13 (2), 541. — <sup>2)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 376. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 103441 vom 5. Novbr. 1896. — <sup>4)</sup> Thonind.-Ztg. 1899, S. 1785. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 659. — <sup>6)</sup> Ibid. 1899, S. 1604. — <sup>7)</sup> Dyckerhoff, Schuliatschenko, Michaelis, Zeitschr. für angew. Chemie 1899, S. 1040—1043. — <sup>8)</sup> O. v. Blaese, Thonind.-Ztg. 1899, S. 213. — <sup>9)</sup> B. Butler, ibid. 1899, S. 267. — <sup>10)</sup> Stutzer und Hartlieb bezw. G. Barth, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 402 bezw. S. 489. — <sup>11)</sup> Die Chemische Industrie 1899, S. 349.

säure zu suchen ist und daß P. Rohland<sup>1)</sup> eine Anzahl von anorganischen wie organischen Verbindungen auf ihre Fähigkeit, die Löschdauer des gebrannten Kalkes zu verkürzen oder zu verlängern, geprüft hat.

**Materialien der keramischen Industrieen.** Die Mehrzahl der in diese Rubrik fallenden Publicationen hat, wenn man von einigen veröffentlichten Thonanalysen<sup>2)</sup> absieht, die Herstellungsweise und die Zusammensetzung von Glasuren für Steinzeug und Porcellan zum Gegenstande<sup>3)</sup>. Außerdem liegen Mittheilungen von Le Chatelier über die schwarzen gebrannten Erden<sup>4)</sup> und über das ägyptische Porcellan<sup>5)</sup> vor, welchen zu entnehmen ist, daß die schwarze Farbe von Töpferwaaren durch eine dünne Schicht von Graphit hervorgebracht wird, welcher sich aus den Feuergasen abscheidet, wenn das zu brennende Material eisenhaltig ist, und daß das ägyptische Porcellan eine ganz andere Zusammensetzung besitzt, als das chinesische.

**Literatur.** Kunstsandsteine. Bausteine aus quarzigem Sand und Kalk. Die chemisch-technischen Herstellungsverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Anlage und des Betriebes von Kalksandsteinziegeleien von Ernst Stöffler. Zürich 1900. Verlag von E. Rascher, Meyer und Zeller's Nachfolger.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 28. Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1899, 2, 174. — <sup>2)</sup> Analysen von Thonen bestimmter Fundorte: Feuerfeste Thone von Kanowska in Mähren: Thonind.-Ztg. 1899, S. 1211. Feuerfeste Thone aus der Pfalz: ibid. 1899, S. 1493. Thone von Tambach, Sprechsaal 1899, S. 1383. — <sup>3)</sup> Rix, Chem.-Ztg. 1899, S. 216; Davenport, ibid. 1899, S. 190; H. Hecht, Thonind.-Ztg. 1899, S. 1299; T. Kalf, ibid. 1899, S. 1771, s. ferner Sprechsaal 1899, S. 1054, 287. — <sup>4)</sup> Im Auszuge: Chem. Centralbl. 1899, 2, 595. — <sup>5)</sup> Ibid.

# Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Von

M. Märcker, W. Naumann und L. Bühring.

---

## 1. Zuckerfabrikation.

**Carl Scheibler †.** Am Vormittag des Ostersonntages ist in Berlin der Mann, dessen Name unlöslich mit der Entwicklung der Zuckerindustrie verbunden ist, in einem Alter von 72 Jahren entschlafen. Geboren am 16. Februar 1827 zu Gemeret bei Eupen im Rheinlande, hat Scheibler seine besten Lebensjahre, die Zeit von 1858 bis 1877 fast ausschließlich der Zuckerindustrie gewidmet. Was er auf diesem Gebiete geschaffen hat, findet sich in seinen zahlreichen Arbeiten, die in der Zeitschrift des großen Vereins und in besonderen Werken veröffentlicht sind, niedergelegt und viele sinnreich erdachte Apparate und Methoden der Untersuchung von Producten der Zuckerfabrikation, die noch heute zum Theil als die besten im Gebrauch sind und seinen Namen tragen, zeigen auch dem jüngeren Geschlecht die Spuren der Thätigkeit des genialen Chemikers.

Als er 1877 gezwungen war, sein Verhältniß zum Verein der deutschen Rübenzuckerfabrikanten zu lösen, bot sich ihm, in dem eben neugegründeten Patentamt, als technisches Mitglied günstige Gelegenheit, seine reichen Erfahrungen zu verwerthen.

In kurzer Zeit machte er zahlreiche Erfindungen, für die er Patente erwirkte, durch deren Verwerthung er für die verlorenen Stellen reichlichste Entschädigung fand. Es waren dies unter anderen seine Erfindungen über die Darstellung von Magnesia aus Dolomit und das Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melasse. — In den weiteren Kreisen außerhalb der Zuckerindustrie ist der Name Scheibler hauptsächlich durch seine



der Dünger und selbst die Rübensorte zeigt. Diese Grundsätze sind von allen späteren Versuchen von Vilmorin, Petermann, Marek, Kiel u. A. bestätigt worden. Auch bei den Zuckerrüben geben, wie bei der Kartoffel, die Factoren Boden, Klima, Sorte und Culturmethode den Ausschlag für die Bestimmung der Pflanzweite, nur möchte er hier neben dem letztgenannten Factor als fünften noch die Düngung bezw. die Vorfrucht hinzufügen. Allgemein gültige Zahlen lassen sich jedoch nicht angeben.

Ueber die Nützlichkeit der Bestellung der Rüben auf tiefer Herbstfurche gegenüber der in Frühjahrsfurche wird im zweiten und dritten Berichte der Versuchswirtschaft Lauchstädt nach den Ergebnissen von Märcker u. A. gesagt: „In der Zusammensetzung standen die in der Frühjahrsfurche bestellten Zuckerrüben in keiner Weise nach, aber der Ertrag fiel so zu Gunsten der Herbstfurche aus, daß man darin den großen Schaden des im Herbst unterlassenen Pflügens deutlich erkennen kann.“ — Ein Düngungsversuch mit schwefelsaurem Ammoniak bewährte sich im Jahre 1897 in Lauchstädt nicht schlecht. Zwar gab dieser regelmäßig einen Ausfall im Ertrag, aber glich ihn wenigstens in drei Fällen durch einen besseren Zuckergehalt der Rüben aus. Ein anderer Versuch mit einer gröberen Rübensorte ergab mit dem schwefelsauren Ammoniak zwar einen Minderertrag, aber die Verhältnisse in qualitativer Beziehung lagen hierbei nicht so zu Gunsten der Ammoniakdüngung wie bei den vorigen Versuchen. Eine neue Züchtung kann sich diesem Düngemittel gegenüber vielleicht wieder verändern und anders verhalten, deshalb wird dieser Versuch in Zukunft wiederholt werden. — Die Kopfdüngung der Zuckerrüben mit Salpeter bewährte sich in der Versuchswirtschaft Lauchstädt unter der Voraussetzung des Anbaues von hochgezüchteten feinen Rübensorten sehr gut. Mit derselben werden höhere Erträge als bei der Anwendung der ganzen Salpetermenge vor und bei der Bestellung erzielt und der fabrikative Werth der Zuckerrüben wird durch dieselben in keiner Weise geschädigt. Bei allen Versuchen ist die Kopfdüngung zur Anwendung gekommen und trotzdem ist der Zuckergehalt der Rüben in allen drei Versuchsjahren ein ganz außergewöhnlich hoher gewesen. — Kalidüngung übte auf die Güte der verwendeten zwei feineren Rübensorten (Dippe's verbesserte Kl.-Wanzlebener und Strube's Kl.-Wanzlebener) keinen Einfluß aus, auch das ängstlichste Gemüth würde aus den erhaltenen Ergebnissen der mit diesen angestellten Untersuchungen eine Verschlechterung der feineren Rüben durch die Kalidüngung nicht herauslesen können. (Zu denselben Ergebnissen speciell mit Chlorkalium kommt Stoklasa<sup>1)</sup> und findet, daß das Chlorkalium den

<sup>1)</sup> Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 216.

Rübenenertrag erhöht, ohne den Zuckergehalt bei Anwendung normaler Gaben nachtheilig zu beeinflussen.) Die Lauchstädter Ergebnisse und Schneidewind's Untersuchungen in der Zuckerrübe widersprechen der Behauptung, daß durch die gesteigerte Anwendung von Chilisalpeter und Kalisalzen eine Verschlechterung der Rüben herbeigeführt worden ist und die Ausbringbarkeit des Zuckers erschwert wird. Hollrung<sup>1)</sup> glaubte diese Ansicht durch einen Versuch bestätigt gefunden zu haben und hielt über dessen Ergebnisse einen Vortrag im Sächsisch-Thüringischen Zweigverein der deutschen Zuckerindustrie, wo auch die folgende Resolution angenommen wurde: „Der Sächsisch-Thüringische Zweigverein erkennt dankbar alle Bestrebungen zur Hebung des Rübenbaues an. Er verwahrt sich aber gegen Maßnahmen, welche geeignet sind, die Ausbringbarkeit des Zuckers aus der Rübe zu erschweren und rechnet hierzu die neuerdings empfohlenen überhohen Stickstoff- und Kalidüngungen. Der Sächsisch-Thüringische Zweigverein wird in Zukunft nur solche Düngungsversuche als discutabel ansehen, welche auch den Gehalt der Rüben an Asche, sowie Menge und Art ihrer Bestandtheile in Rücksicht ziehen.“

Gegen diese Resolution wendet sich Schneidewind<sup>2)</sup> und zwar mit Recht, denn er hat gefunden, daß der Aschegehalt unserer jetzigen Rübenwurzeln, mit Ausnahme der auf Moorböden gewachsenen, im Vergleich zu dem für frühere Jahre angegebenen ein außerordentlich niedriger ist. Durch intensive Düngung steigt zwar im Allgemeinen auch der procentische Gehalt der Wurzeln an Asche, aber unter normalen Verhältnissen nie derartig, daß hierdurch die Zuckerausbeute in bedenklicher Weise beeinträchtigt werden kann. Ebenso bleibt unter normalen Verhältnissen der Stickstoffgehalt auch bei den höchsten Stickstoffgaben ein niedriger. Nach Schneidewind's Ausführungen sind die in der Resolution enthaltenen Ausführungen und nach dem statistischen Zahlenmaterial über die in den letzteren Jahren bei intensiveren Düngungen erzielten Zuckermengen unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht gerechtfertigt und dürften nur wohl für abnorme Fälle Berücksichtigung finden. Im Uebrigen beweisen Schneidewind's Ausführungen, daß seitens der Versuchstation Halle längst im Sinne des Sächsisch-Thüringischen Zweigvereins verfahren worden ist, indem bei den von ihr ausgeführten Versuchen stets der Aschen- und Stickstoffgehalt der Rüben festgestellt wurde.

Durch die Gründüngung<sup>3)</sup> wurde sowohl 1897 als auch 1898 ein Mehrertrag erzielt, aber um sie voll zur Wirkung zu bringen,

<sup>1)</sup> Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 120. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 145—157. — <sup>3)</sup> Zweiter und dritter Ber. d. Versuchswirthschaft Lauchstädt von Märcker.



erwies sich eine Phosphorsäuredüngung als vollkommen unentbehrlich. Von den Parcellen mit Stallmistdüngung zeigten sich die mit Tiefstalldünger — besonders der mit Schwefelsäure behandelte — dem Flachstalldünger gegenüber bedeutend überlegen und brachten einen erheblichen Mehrertrag an Zuckerrüben, ausserdem war hier die Wirkung für die Nachfrucht besonders günstig. —

Eine Hebung der Zuckerrübenrerträge durch Gründüngung nach Wintergerate konnte Ebhardt<sup>1)</sup> beobachten. Er sagt: „Die Gründüngungsrüben ergeben einen Mehrertrag von 50 bis 80 Ctr. gegenüber den Stalldüngungsrüben (fünf Fuhren Stallmist), sie kommen durch ihren freudigen Wuchs viel sicherer über die Kinderkrankheiten (Wurzelbrand etc.) hinweg und gedeihen auch trotz des so kalten Frühjahrs und der schweren Regengüsse sehr gut und versprechen heute schon eine grosse Ernte. Die höchste Polarisation gab im Herbst ein Waggon Gründüngungsrüben; es werden zur Bestellung 2 Ctr. Superphosphat 18 bis 20 Proc., 1 Ctr. concentrirtes Kalisalz 40 Proc., und zur ersten Hacke  $\frac{1}{2}$  Ctr. Chili gegeben. Man vermag also durch den Anbau von Wintergerste und der folgenden Gründüngung die Rübenrerträge sehr zu heben und den folgenden Früchten einen sehr guten Stand zu sichern.“

Schumacher<sup>2)</sup> konnte gleichfalls über günstige Erfolge bei Gründüngung berichten. Die so oft angeführten Vortheile der Gründüngung zeigten sich auch hier in vollstem Masse. Lockerung der tieferen Bodenschichten und Erschließung derselben für die Pflanze; Vermehrung der wasserhaltenden Kraft des Bodens und damit bedeutend erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse andauernder Dürre. Sie ermöglicht durch eine bedeutend billigere Production die Heranziehung minder guter Böden zum Rübenbau und deshalb glaubt er, daß eine vermehrte Anwendung der Gründüngung besonders bei leichten Bodenarten sehr angebracht wäre.

Bereits im Jahrb. 8 wurde auf die vielen Bestrebungen zur Hebung der Keimfähigkeit des Rübensamens und zur Beseitigung der verschiedenen Krankheiten des Rübensamens hingewiesen, doch hat nach Hiltner<sup>3)</sup> keines der bisherigen Verfahren das Versprochene geleistet. Ihm ist es nun gelungen, ein solches Verfahren aufzufinden, das einfach, billig und sicher wirkend ist und auf der Erkenntnis beruht, daß das schwierige Keimen des Rübensamens wesentlich durch die Hartschaligkeit bedingt wird; zur Beseitigung dieser Eigenschaft und der Krankheiten dient concentrirte Schwefelsäure; natürlich muß nachher die Säure wieder beseitigt

<sup>1)</sup> Fühling's landw. Ztg. 1899, S. 702 u. 703. — <sup>2)</sup> Blätter f. Zuckerrübenbau 1899, S. 335. — <sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1899, Rep. 15, S. 189. (Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerind. 1899, Nr. 28, S. 18.)

werden und man erhält dann einen reinen, unbedingt haltbaren Samen, dessen Keimkraft und Keimenergie 20 Proc. höher als sonst ist, und der sich absolut frei von allen schädlichen Keimen erweist.

Briem<sup>1)</sup> theilt mit, daß es ihm gelungen ist, die Zuckerrüben mehrjährig und dadurch mehrmals samen tragend zu gestalten. Diese neue Art der Stammbauzucht hat eine große züchterische Bedeutung, denn man ist in der Lage, eine als züchterisch werthvoll erkannte Stammrübe mit ihren praktisch nachgewiesenen erblichen Eigenschaften ein zweites, drittes und viertes Mal dazu zu benutzen, um diesen werthvollen Samen mit wirklich nachgewiesenen erblichen guten Eigenschaften neuerdings und wiederholt zum Nutzen der Stammbauzucht zu ergänzen, zu ernten und zu verwerthen. Nach Briem ist man im Stande, durch besondere Versuchsmafsregeln und specielle Behandlung der Rüben im ersten Jahre ihres Wachstums und besondere Aufbewahrungsart jede Zuckerrübe statt wie gewöhnlich zweijährig auch mehrjährig zu züchten.

Von den Krankheiten der Zuckerrüben ist die *Phomabetae*-Krankheit noch nicht sicher erforscht. Bode<sup>2)</sup> sieht im Gegensatz zu Frank den an Rüben und an Rübensamenstengeln auftretenden Fadenpilz *Phomabetae* nicht als Ursache gewisser Rübenfäule und der sogenannten Schwarzbeinigkeit der Rübenwurzeln an. Er ist vielmehr der Ansicht, daß dieser Pilz kein Parasit ist; im gleichen Sinne äußert sich darüber Hollrung, der darauf aufmerksam macht, daß die Rübenkrankheit, bei welcher der fragliche Pilz beobachtet werde, schon vor 50 Jahren in der Provinz Sachsen weit verbreitet gewesen sei. — Ueber den Stand der „Nematodenfrage“ äußerte sich Hollrung<sup>3)</sup> auf Grund seiner Erfahrungen. Er steht auf dem Standpunkte, daß in 90 Proc. der vorkommenden Fälle von Rübenmüdigkeit der Rüben nematode die Schuld dieser Erscheinung beizumessen ist. Die Rüben nematode ist heute über ganz Deutschland verbreitet und kommt in ganz jungfräulichem Boden vor. Natürlich kann sie auch verschleppt werden, doch ist eine Verschleppung durch Saturationsschlamm vollständig ausgeschlossen. Die Bekämpfung des Schädlings ist nicht ausschliesslich durch die Zuführung von Kalisalzen zu bewerkstelligen, sondern beruht in der Hauptsache auf der Anwendung indirecter Mittel (nicht zu tief bearbeiten, schon bei passender Auswahl der Vorfrucht zeitige Bestellung, gute Düngung); die Bekämpfung auf dem Felde durch directe Mittel ist gegenwärtig zu umständlich und zu

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 152. —

<sup>2)</sup> Centralbl. f. Zuckerind. 1899, Nr. 40. — <sup>3)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 406.

theuer und ist deshalb nicht zu empfehlen. — Willot<sup>1)</sup> verweist abermals auf sein Vernichtungsverfahren mittelst Gaswasser, das großartige Resultate geben soll; nähere Belege und wissenschaftliche Untersuchungen fehlen jedoch auch diesmal wieder. — Die von Jahr zu Jahr sich mehrende Leutenoth in der Landwirthschaft, besonders in den Zuckerrüben bauenden Gegenden, hat die Einführung maschineller Hilfskräfte bedeutend gefördert. So fand z. B. im Jahre 1898 in Artres in Nord-Frankreich eine Concurrenz<sup>2)</sup> für Rübenaushebemaschinen etc. statt, wo für die Prämüirung neben den großen Fortschritten in der Construction auch noch verschiedene Verbesserungen in Betracht kamen. Bei der Prüfung erhielt eine Maschine von Frenet-Wauthier in Ligny, welche zugleich das Köpfen der Rüben besorgte, den ersten Preis.

In Anbetracht dieser überaus wichtigen Frage hat der Verein der deutschen Zuckerindustrie ein Preisausschreiben<sup>3)</sup> betr. Rübenheber erlassen, wonach demjenigen der Preis zuerkannt werden wird, welcher den bestimmten im Preisausschreiben festgesetzten Anforderungen genügt. Die Deutsche Landwirthschaftsgesellschaft, welche zwar dem gleichen Ziele zustrebt, will den relativ besten Rübenheber prämiiren. Die Bewerbungszuschriften sind bis zum 15. August 1901 an das Directorium des erstgenannten Vereins zu richten.

**Fabrikation.** Zu dem Thema: „Sind Neuerungen an Schnitzelpressen zu verzeichnen?“ erwähnte Stöpel<sup>4)</sup> in der Generalversammlung des Vereins der deutschen Zuckerindustrie zu Breslau zuerst von Neuerungen in Schnitzelpressen Bergreen's aus Draht geflochtenen Mantel. Diese Neuerung ist werth, unter den verschiedensten Verhältnissen ausprobiert zu werden. Des Weiteren erwähnte Stöpel noch verschiedene Neuerungen, welche zum Theil patentirt worden sind. Im Großen und Ganzen kann man mit jeder Pressconstruction zufrieden sein, aber nur wenn man die einzelnen Constructionen von dem Gesichtspunkte aus betrachtet, daß die Arbeitsleistung der Presse sich aus dem Product der angewendeten Kraft  $\times$  Menge zusammensetzt. Aber jede heute vorhandene Pressconstruction krankt an einem Uebelstande insofern, als es bisher nicht gelungen war, eine gleichmäßige Trockensubstanz in den ausgepressten Schnitzeln zu erzielen. Stöpel erörterte und demonstirte an der Hand von Modellen die Construction von Sudenburg und Bendel, deren Nachtheile er darlegte, um sodann

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg., Rep. 26, S. 257; daselbst nach Sucr. indigène 54, 103 (1899); (s. dieses Jahrb. 6, 333 (1896), Stift's Versuche). — <sup>2)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 358. — <sup>3)</sup> Blätter f. Zuckerrübenbau Heft 13, 1899. — <sup>4)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 467.

auf seine Präcisionschnittelpresse zu sprechen zu kommen, bei welcher bei zunehmender Austrittsmasse durch vermehrtes Niederdrücken des durch Federn getragenen Bodens der Gegendruck vergrößert und die Austrittsgeschwindigkeit der Masse dementsprechend geringer wird, in Folge dessen die Presswirkung eine gleichmäßige bleibt.

Die Entleerung der Diffuseure durch Luftdruck nach dem Pfeifer'schen<sup>1)</sup>, zuverlässig und gleichmäßig functionirenden Systeme kann rasch, reinlich und ohne jede Handarbeit bewirkt werden. In Folge dessen wird die Arbeit bei höherer Temperatur ermöglicht, die bekanntlich sehr gute und reine Säfte liefert und der Schnitzeltrocknung bereits vorgewärmte Schnitte zuführt, die sich zudem auch besser abpressen lassen.

Nach den Untersuchungen des Vereinslaboratoriums konnte Herzfeld<sup>2)</sup> über neuere Erfahrungen bei der Scheidung und Saturation berichten. Es ist hervorzuheben, daß bei ungenügender erster Saturation im Schlamm der zweiten Saturation oft große Mengen Magnesia beobachtet wurden, und zwar theilweise an organische Säuren gebunden, unter denen sich (auch bei ganz gesundem Rübenmaterial!) Milchsäure in erheblichem Betrage nachweisen läßt; außerdem sind noch andere organische Säuren vorhanden, die krystallisirte Salze ergeben, und weiter untersucht werden sollen. Ebenso haben auch Arbeiten über die sogenannte „Uebersaturation“ begonnen und sind schon ziemlich weit gefördert worden.

Von Stutzer und Wernekinck<sup>3)</sup> wird ein Vorseideverfahren für Rohsaft empfohlen, dessen Wesentlichstes darin besteht, daß aus dem auf 45 bis 75° gehaltenen Saft durch längeres Umrühren mit kleinen Mengen Chloriden der Erdalkalien, Weinsäure, oder am besten schweflige Säure das Eiweiß vollständig geschieden wird, sodann mit Kalk oder Baryt neutralisirt und der gesammte Niederschlag unter Beigabe von 2 Proc. Kieselguhr abfiltrirt wird. Der mit wenig Kalk wie gewöhnlich weiter verarbeitete Saft giebt sehr schöne, helle, an organischen Stoffen arme Füllmassen, die um 2 Proc. reiner sind als sonst.

Gelegentlich der Versammlung<sup>4)</sup> französischer Zuckerchemiker hob Verley die Vorzüge seines Ozonverfahrens<sup>5)</sup> hervor. Dupont prophezeite Hignette's Verfahren, wo mit wenig Kalk gearbeitet wird, eine große Zukunft und Barbet berichtete über den Nutzen des Verfahrens von Wackernie. Außerdem hat Lallemant Versuche mit Elektro-Hydroschwefelung angestellt und darüber berichtet.

<sup>1)</sup> Deutsche Zuckerind. 1899, S. 1779; (Chem.-Ztg., Rep. 37, S. 366). —

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 45, 480 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid., Rep. 12, S. 105. — <sup>4)</sup> Ibid., Rep. 12, S. 105. — <sup>5)</sup> Näheres: Deutsche Zuckerind. 1899, S. 992 f.

**Filtration**<sup>1)</sup>. Ist den verschiedenen Säften die letzte Saturation mit Kohlensäure oder schwefliger Säure zu Theil geworden, dann werden dieselben wiederholt der Filtration unterworfen und zwar mindestens zweimal, nämlich ehe sie in die Verdampfapparate gelangen, als Dünnsaft und nach dem Verlassen derselben als Dicksaft. Beim Filtriren des mit schwefliger Säure saturirten Dicksaftes, vorher mit Zink- resp. Zinnstaub behandelt, soll die Zuthat von fein geraspelttem oder gemahlenem Holzmehl gute Dienste geleistet haben<sup>2)</sup>. In gut eingerichteten Fabriken gehen sie noch beim Uebergange aus einem Verdampfapparat in den nächsten durch ein Filter, das Mittel- oder Zwischensaftfilter. Denn wenn auch der Dünnsaft in völlig klarem, blankem Zustande zur Verdampfung kommt, so tritt doch stets während derselben von Neuem eine Trübung ein, indem gewisse Kalksalze mit zunehmender Concentration sich ausscheiden. Die Abscheidung abzufangen, also ihre Ablagerung auf den Heizflächen der Verdampfapparate zu verhindern, ist der Zweck der Mittelsaft- oder Zwischenfiltration, die mit Erfolg angewandt wird. Der Dicksaft schließlichs muß gleichfalls wegen der sich während der Verdampfung bildenden Ausscheidung filtrirt werden. Die Knochenkohlefiltration ist fast überall verlassen und wird nur noch ganz wenig angewandt. Zu erwähnen sind jetzt Meyer's Kiesfiltration, Schwager's Kegelfaltenfilter, das Beutelfilter „Kasalowsky“, Niederdruckfilter „Claritas“, S. v. Ehrenstein's Zwischenfilter. Außerdem werden noch viele andere Filterconstructionen, die aber auf ähnlichen Principien beruhen, wie die vorgenannten, verwendet.

Die Concentrirung zerfällt in zwei getrennte Operationen. Man verdampft den Dünnsaft, bis er eine Dichte von etwa 50 bis 60° Bx. erlangt hat und nennt den Saft Dicksaft, in welchem Stadium er zur zweiten Filtration kommt. Der filtrirte Dicksaft wird verkocht, bis er zum Theil krystallisirt ist, und dann die sogenannte Füllmasse bildet. Die aus dem Vacuum kommende Füllmasse ist von wechselndster Beschaffenheit. Das Verhältniß von Zucker, Nichtzucker und Wasser ist das verschiedenste, es giebt Füllmassen, welche bis zu 92 Proc. Zucker enthalten, während andere einen Zuckergehalt von wenig über 85 Proc. haben. Der Wassergehalt kann bei sehr reinen, auf grobes Korn gekochten Füllmassen weniger als 6 Proc. betragen, man hat es dann mit einem höchst dickflüssigen, kaum beweglichen Krystallbrei zu thun, andererseits steigt der Wassergehalt bis gegen 10 Proc. Im Großen und Ganzen sind hierbei zwei Möglichkeiten gegeben, die Füllmasse wird entweder auf Rohzucker oder auf Consumzucker verarbeitet.

<sup>1)</sup> Stohmann's Handbuch der Zuckerfabrikation 1899. — <sup>2)</sup> Aus der Jahresstatistik des Betriebjahres 1898/99.

Z. B. bei Verarbeitung von geringerem Material, bei geringerer Entfernung vom Centralpunkte für Fabrikation, bei geringerem Betriebscapitale und geringerem Umfange des Betriebes wird man sich meistens für die Rohzuckerfabrikation, in den anderen Fällen wird man sich bei entsprechenden Verhältnissen mehr für Consumzuckerfabrikation entscheiden. — Die Gewinnung des ersten Productes geschah oder geschieht noch in den älteren Fabriken in den Schützenbach'schen Kästen. Diese Arbeit ist jetzt meistens verlassen und wird die Zerlegung der Füllmasse in Zucker und Syrup in den Rohzuckerfabriken heute allgemein durch Centrifugiren bewerkstelligt.

In dem Bestreben, die Betriebszeit zu kürzen und die Gewinnung am ersten Product nach Möglichkeit zu steigern, hat das seit Jahren angewendete Verfahren, die Abläufe vom ersten Product nach Mischung mit gewissen Chemikalien in den Fabrikbetrieb zurückzunehmen, an Umfang zugenommen, und auch die Einführung von Sudmaischen an Stelle der Schützenbach'schen Kasten weitere Fortschritte gemacht. Ein in mehreren Fabriken neu eingerichtetes Verfahren, die Abläufe vom ersten Product in großen cylindrischen Gefäßen unter Anwendung der Luftleere erst 18 bis 24 Stunden auf Korn zu kochen und dann 42 bis 46 Stunden in Bewegung zu halten, soll sich recht gut bewährt haben. Die Zerlegung des Ablaufes vom ersten Product in Nachproducte und Melasse erfolgt hierbei innerhalb drei Tagen, während es sonst einer wochenlangen Lagerung in besonderen Behältern bedurfte, auch soll der gewonnene Zucker hoch polarisiren. — Endlich sei ein neu patentirtes Verfahren erwähnt, bei dem die Abläufe nach Verdünnung mit gereinigtem Dünnsaft oder mit Süßwässern unter reichlichem Kalkzusatz längere Zeit stark gekocht, dann mit Kohlensäure und hierauf mit schwefliger Säure saturirt, endlich über Holzstäbchenfilter filtrirt werden; dieses Verfahren soll ebenfalls ein schnelles und gutes Krystallisiren der Nachproducte herbeiführen<sup>1)</sup>.

Der von den Centrifugen ablaufende Syrup oder der Ablauf ist eine in der Kälte gesättigte Zuckerlösung, die weit reicher an Nichtzuckerstoffen ist, als der zur Verkochung kommende Dicksaft, da der größere Theil des in diesem enthaltenen Zuckers auskrystallisirt ist, während die fremden ihn begleitenden Stoffe zurückgeblieben sind. Durch weiteres Verdampfen kann diese Zuckerlösung von Neuem zur Krystallisation gebracht werden, da aber das Kochen auf Korn nur bei ganz besonderen Einrichtungen gelingt, muß man meistens blank kochen. Den eingekochten Saft

<sup>1)</sup> Jahresstatistik des Betriebsjahres 1898/99; nach Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, Heft 51.

läßt man in eiserne Kästen laufen, die in einem Raume stehen, der durch eine Dampfleitung gleichmäßig warm gehalten werden kann. Wenn die Krystallisation beendet ist, wird die Masse aus den Kästen herausgeholt und in derselben Weise, wie beim Erstproducte, gemischt und geschleudert. Der Ablauf vom zweiten Product wird meistens auf drittes Product eingekocht, den von diesem abschließenden Syrup betrachtet man in der Regel als Melasse. Dieses soeben beschriebene und umständliche Verfahren der Aufarbeitung des Syrups war früher fast in allen Fabriken im Gebrauch. Neuerdings wendet man sich vielfach einem Verfahren zu, welches als Krystallisation in Bewegung bezeichnet wird und nach Bock's Patenten ausgeführt wird. Ein anderes Verfahren ist das Grossé'sche Verfahren, wonach schon ziemlich viele Fabriken mit Erfolg arbeiten, es besteht im Verkochen des Ablaufs vom ersten Product auf Korn. Ferner ist das Freitag-Lenze'sche Verfahren ebenfalls vielfach eingeführt worden. Bei demselben wird der Ablauf vom ersten Product auf eigenthümliche Weise in einem gewöhnlichen Vacuum, dessen Inhalt gleich dem halben Tagesquantum an Syrup ist, auf Korn gekocht.

Ueber die Zurücknahme der Abläufe in die Vorstationen sind schon seit den frühesten Zeiten Versuche angestellt worden, einige sind, wie Rümker<sup>1)</sup> sagt, schon uralt, aber in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten wieder aufgenommen und als neue Arbeitsmethoden in die Industrie eingeführt worden. Eine verdienstvolle Zusammenstellung darüber von Glanz findet man in der neuen Zeitschrift für Zuckerindustrie von Scheibler, Bd. 42. — Im Folgenden sei ein Vortrag Hafner's<sup>2)</sup> erwähnt, worin fast alle neueren Bestrebungen zur Beseitigung der Nachproductenarbeit aufgeführt sind. „Während man früher nur die Erhöhung der Ausbeute am Erstproduct im Auge hatte, ohne die Dauer der Verarbeitung der Abläufe zu berücksichtigen, ergänzte man in den letzten Jahren diese Bemühungen dadurch, daß man diese Nachproductenarbeit so viel als möglich abzukürzen trachtete. So entstanden in der neueren Zeit die zwei parallelen Bestrebungen: Erzielung möglichst hoher Ausbeuten am Erstproduct und eine möglichst gute und rasche Entzuckerung der Abläufe. Die Wege, die zur Erreichung dieses Zieles dienen oder dienen sollen, sind sehr verschieden, und Hafner theilt dieselben mit eingehender Beschreibung der einzelnen Verfahren in die folgenden Gruppen ein:

I. Erhöhung der Ausbeute am Erstproduct und dem zu Folge Verminderung der Nachproducte durch intensive Saftreinigung:

---

<sup>1)</sup> Stohmann's Handbuch der Zuckerfabrikation 1899, S. 527 ff —  
<sup>2)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 3, 326 (1899).

1. Durch Anwendung von schwefliger Säure. Das einfachste und billigste Verfahren, die Ausbeute am Erstproduct etwas zu erhöhen und damit gleichzeitig die Nachproducte zu vermindern, ist heute eine rationell durchgeführte Anwendung der schwefligen Säure entweder allein oder in Gemeinschaft mit anderen Saftreinigungsverfahren als Ergänzung der Kalk-Kohlensäuresaturation.
2. Das Verfahren von Ranson: Behandlung mit schwefliger Säure und Zinkstaub <sup>1)</sup>).
3. Das Ozonverfahren.
4. Die verschiedenen elektrolytischen Verfahren. Die Methoden sind, wenn auch hier und da im Großen durchgeführt, über die Versuche noch nicht hinausgekommen. Hierher gehören die Verfahren: Say-Gramme, Maigret, Baudry, Charitonenko und Baudry, Horsin-Déon, das combinirte Ozon und elektrolytische Verfahren der „The Electric Rectifying and Refining Co. in Philadelphia“ und viele andere.
5. Das Harm'sche Verfahren, welches in der verfloßenen Campagne in der Zuckerfabrik Brieg versuchsweise durchgeführt wurde und auf der Gewinnung des reinen Diffusionsaftes, bewirkt durch die Anwendung eines Zusatzpulvers, basirt. Dasselbe wird im trockenen, fein gemahlten Zustande, in dem Verhältniß von  $\frac{1}{2}$  Proc. auf Rübe gerechnet, den frischen Schnitzeln successive beim Einfallen in die Diffuseure beigemischt.

Von den genannten Saftreinigungsverfahren ist die rationelle Anwendung der schwefligen Säure so ziemlich allgemein geworden. Auch das Ranson'sche Verfahren fand Eingang in einigen Fabriken und scheinen die damit erzielten Resultate vollkommen zu befriedigen. Die anderen genannten Verfahren sind Versuche, wenn auch im großen Maßstabe, geblieben.

II. Verarbeitung der Abläufe durch deren Rückführung in den Betrieb:

- a) Rückführung der Abläufe in die Saftmanipulation. Hierher gehören die Verfahren von Böcker, Zscheye, Gebrüder Loeblich, Mügge-Pfeiffer, Manoury;
- b) Rückführung der Abläufe in den Kochproceß. Hervorgehoben werden die Verfahren von Wulff, Stengel und Weiße-Hafner. Hafner beschreibt alle diese Verfahren und giebt Betriebsdaten nach den ihm gemachten Mittheilungen.

---

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 7, 331 f. (1897).



## III. Selbständige Verarbeitung der Abläufe:

1. Durch freie Kornbildung. a) Die Krystallisation in Ruhe. Hiermit bezeichnet Hafner die gewöhnliche, bisher übliche Kasten- oder Reservoirarbeit; b) Die Krystallisation in Bewegung. Einzureihen sind hier die Verfahren Wulff, Bock, Degener und Greiner, Abraham, Bergreen, Claassen.
2. Durch Eintragung bereits fertiger Krystalle. Anstatt die Krystalle sich selbst bilden zu lassen, giebt Wulff schon fertige Krystalle in seine Krystallisatoren, wodurch die schon bestehenden Krystalle wachsen und so eine ziemlich bedeutende Größe erlangen können. Er läßt dabei die Krystalle in Ruhe und leitet den Syrup durch. Diese letztere Methode ist als die „Methode der Unterleitung“ bekannt. Sie dürfte in der Zuckerfabrikation kaum Anwendung finden, vielleicht aber in der Kandisfabrikation, um große Krystalle zu erhalten, ferner in allen Industrien, die krystallisirte Producte erzeugen, z. B. Borax etc.
3. Durch künstlich hervorgerufene Kornbildung in Verbindung mit der Krystallisation in Bewegung. Diese Gruppe umfaßt wieder eine Reihe von Versuchen und besteht das Wesen derselben a) in künstlicher Kornbildung, b) im Wachsen der Krystalle, c) durch Verdampfung, d) mit darauf folgender Abkühlung. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend sind die folgenden Verfahren ausgebildet und mit den entsprechenden Apparaten ausgestattet worden. (Verfahren Grossé, Freytag, Sachs, Abraham, Marancu u. A.)

Auch bezüglich dieses Verfahrens giebt Hafner nähere Erörterungen über die Arbeitsweise, belegt mit Betriebsdaten. Sein Urtheil über die gesammte Frage faßt er schliesslich dahin zusammen, daß noch durch Jahre die mannigfaltigsten Verfahren neben einander bestehen werden und es heute unmöglich ist, sagen zu können, welches Verfahren den Sieg davon tragen wird. Diejenige Methode, welche in der kürzesten Zeit die größte Zuckererzeugung zu liefern vermag, wird für den Zuckerfabrikanten maßgebend sein. Wer die verschiedenen Methoden eingehend studirt hat, wird die für seine Verhältnisse am besten passende leicht finden. Als Literatur hierzu ist zu empfehlen der Artikel von Otto Mittelstädt: „Die modernen Methoden zur Verarbeitung der Nachproducte“. Deutsche Zuckerind. 24, 850 (1898).

**Untersuchung des Zuckers.** In einer Abhandlung bespricht Poupe<sup>1)</sup> den heutigen Stand der Rüben-Digestion und Extraction

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 26, S. 257, 1899.

und beschreibt seinen verbesserten und vereinfachten Extractionsapparat. Ferner berichtet er über seine Jahre lang fortgesetzten Vergleichsversuche und kommt zu dem Schlusse, daß die allgemeine Einführung der Alkoholextraction als die einzig richtige, wissenschaftliche Methode zu empfehlen sei. — In einem Vortrage wies Stift<sup>1)</sup> auf Neuerungen an Polarimetern hin. Er zeigte einen Apparat der Firma Reichert in Wien, welcher nach dem Vorschlage von Bruhns die sehr wichtige Neuerung besitzt, daß die Ablesetheilung resp. Scala nicht mehr auf irgend einem anderen Material, sondern direct auf dem Quarzkeil selbst aufgetheilt ist, und zwar in der Weise, daß an derselben Stelle, wo mit dem Fernrohr beobachtet, auch die Gradtheilung mittelst einer Lupe abgelesen wird. Weiter demonstirte Stift den von der Firma Frič in Prag construirten Polarisationsapparat. Ferner erwähnte er die Neuerungen bei Polarisationsapparaten der Firmen Schmidt & Haensch und Peters in Berlin. Näher auf diese Neuerungen einzugehen, verbietet uns der Raum.

**Melasse.** Ohne Zweifel stehen nach Rümpler<sup>2)</sup> die Strontianmethoden zur Entzuckerung der Melasse unerreicht da, insofern sie Säfte liefern, aus denen unmittelbar Raffinerieproducte dargestellt werden können. Ihnen zunächst folgen die Kalk-Wassermethoden, Substitution und Ausscheidung, deren Saccharate hoch gereinigt werden können und nach der Saturation Säfte liefern, die in ihren Reinheitsgraden nicht weit von den Strontiansäften entfernt sind. Von allen Verzuckerungsmethoden mittelst Kalk wird die Ausscheidung noch am meisten angewendet, was wohl darauf schließen läßt, daß sie auch in Hinsicht auf den Kostenpunkt die vortheilhafteste ist. — Was die Barytmethoden anlangt, so scheinen dieselben durch das Wohl'sche Bleiverfahren<sup>3)</sup> überflügelt zu werden, doch muß auch für dieses erst noch die Zukunft die Lebensfähigkeit erweisen. Bartz<sup>4)</sup> hält das Bleiverfahren für ein wohl durchdachtes und durchgearbeitetes. Schwierigkeiten in einzelnen Stationen werden hoffentlich überwunden werden. Die Methode der Regenerirung des Bleicarbonates auf trockenem Wege, also durch Glühen, hat sich in der Praxis nicht bewährt und der Erfinder ist dazu übergegangen, die Regenerirung auf nassem Wege durch Kali herbeizuführen; dieser Proceß vollführt sich glatt und ohne Schwierigkeiten.

Im Allgemeinen jedoch befassen sich die Fabriken, welche Rüben verarbeiten, immer weniger mit der Melasseentzuckerung,

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 327. —

<sup>2)</sup> Stohmann's Handbuch der Zuckerfabrikation 1899. — <sup>3)</sup> Dieses Jahrb. 6, 337 (1896); 7, 335 (1897). — <sup>4)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1899, S. 469.

sondern ziehen es vor, ihre Abläufe zu verkaufen oder an die großen selbstständigen Melasse-Entzuckerungsanstalten abzugeben, die mit Strontian arbeiten und Consumzucker herstellen. Die Melasse wird, soweit sie nicht zur Entzuckerung gelangt, zur Brauntwein- und Hefenerzeugung, in kleineren Mengen auch in Farbe-, Wische- und Cichorienfabriken verwendet und in der neuesten Zeit bekanntlich in einem recht erheblichen Theile zur Viehfütterung. Diese letztere Verwerthung scheint uns die zweckmäßigste zu sein und deshalb können wir nur wiederholen, was bereits schon früher von Märcker betont wurde: die Melasse gehört in den Futtertrog.

Die anderen Abfälle von der Rübenverarbeitung finden auch nützliche Verwendung in der Landwirthschaft. Die ausgelaugten frischen Schnitzel bilden ein gutes Viehfutter, doch verlieren sie bei längerer Aufbewahrung an Nährstoffen, man trocknet deshalb die aufzubewahrenden Schnitzel und hat dadurch ein haltbares gutes Futter geschaffen. Die Trockenanstalten haben sich sehr gut bewährt, nur stehen ihrer allgemeinen Einführung jedoch die ziemlich hohen Anlage- und Betriebskosten entgegen. — Die bei der Melasse-entzuckerung verbleibende Abfalllauge wird theils zu Schlempekohle verarbeitet, die dann in chemischen Fabriken zur Herstellung von Pottasche u. s. w. abgesetzt, theils als sehr wirkungsvolles Düngemittel verwendet wird.

**Allgemeines.** Bereits in den beiden letzten Jahrgängen dieses Jahrbuches wurde an dieser Stelle auf die Wichtigkeit der Steigerung des Zuckerverzehrs aufmerksam gemacht; diesmal können wir mit Genugthuung constatiren, daß diese Anregung auch in weiteren Kreisen über unser Vaterland hinaus Anklang und Verbreitung gefunden hat. In der Generalversammlung des Centralvereins etc. zu Bozen am 18. Mai 1899 hielt Strohmer einen Vortrag, worin er auf den Nutzen des gesteigerten Zuckerverzehrs für den menschlichen Organismus hinwies. Auf diesen anregenden Vortrag Strohmer's<sup>1)</sup> sei deshalb hier nochmals aufmerksam gemacht. — Durch die günstigen Fütterungserfolge mit Zucker (Versuchswirthschaft Lauchstädt, England u. s. w.) angeregt, ließ der Oesterreich-Ungarische Centralverein für Rübenzuckerindustrie dem k. k. Finanzministerium eine Petition<sup>2)</sup> zugehen, worin er um ähnliche Vergünstigungen betr. die Versteuerung denaturirten Zuckers zu Fütterungszwecken bittet, wie sie bereits in Deutschland seit dem April 1899 gewährt werden.

---

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. Nr. 23; auch Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. Heft 3. — <sup>2)</sup> Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. Nr. 32.

## 2. Bierbrauerei.

**Rohmaterialien.** Gerste. Bei der Besprechung des Werthes der geernteten Gerste von 1897/98 sagt Märcker<sup>1)</sup> in seinem Jahrbuch der Versuchswirtschaft Lauchstädt u. A.: „Wenngleich anzuerkennen ist, daß Seitens der Brauer und Mälzer Chevaliergersten im Großen und Ganzen den übrigen in normalen Jahren vorgezogen wurden, ist doch hervorzuheben, daß in allen Jahren die Hannagerste durch die große Milde ihres Kornes ausgezeichnet war. Dagegen wurde sie stets von der Chevaliergerste in der Farbe übertroffen. Man legt aber neuerdings geringeres Gewicht als früher auf die Farbe und weist jedenfalls eine Hannagerste von milder Beschaffenheit wegen eines kleinen Tadels der Farbe nicht zurück. Von Jahr zu Jahr beginnt mit Recht die Hannagerste beliebt zu werden. Diese Errungenschaft ist sehr erfreulich, denn es besteht die Hoffnung, die Hannagerste auf Grund einer entsprechenden Kaliphosphatdüngung in den leichteren Bodenarten einzubürgern und somit dem Gerstenbau eine Ausdehnung zu geben, welche denselben in den Stand setzen wird, den deutschen Bedarf an Braugerste selbst zu erzeugen. — Die Goldthorpegerste zeigte sich gegen die Einflüsse der Düngung sehr viel weniger empfindlich als die übrigen Gersten. — Der Einfluß der Kalidüngung war bei der strohreichen Chevaliergerste am stärksten zu beobachten. Alle Kalidüngungen bewirkten, wenn sie Ertragserhöhungen hervorbrachten, eine deutliche Beschaffenheitsverbesserung der Gerste, welche sich in einer Erhöhung des Stärkegehaltes, dementsprechend einer Vermehrung des Extractgehaltes und einer entsprechenden Erniedrigung des Proteingehaltes aussprach. — Der Vergleich von Salpeter und Peruguano als Gerstendünger fiel sehr zu Gunsten des Peruguano aus. Die Versuche mit schwefelsaurem Ammoniak waren nicht entscheidend, doch wird das schwefelsaure Ammon nicht die dem Salpeter eigene Qualitätsverschlechterung im gleichen Maße hervorbringen. Mit richtiger Dünger- und Sortenauswahl wird man auch im leichteren Boden, wo man bisher die Gewinnung von Braugerste für ausgeschlossen hielt, sehr wohl, wenn auch nicht eine Waare erster Güte, so doch immerhin eine zu gutem Preise verwertbare Mittelwaare gewinnen können. Dieses Ergebniss ist für die Ausdehnung des Gerstenbaues auf dem leichteren Boden im höchsten Grade erfreulich.“

Nach den Mittheilungen Remy's<sup>2)</sup> betreffend die Stickstoffdüngung zu Braugerste vermag die Gerste den Salpeter- und Ammoniakstickstoff bedeutend besser auszunutzen, als die organischen

<sup>1)</sup> 2. u. 3. Bericht über die Versuchswirtschaft Lauchstädt, S. 385. —  
<sup>2)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 140.

Stickstoffverbindungen des Guanos, der Poudrette und ähnlicher Dünger, weil die Stickstoffaufnahme dieser Pflanzen auf einem verhältnißmäßig kurzen Zeitraume der Jugendentwicklung zusammengedrängt ist. Eine Beschränkung der Chiligabe ist nach Remy wohl am Platze, doch braucht von einer Verwendung derselben zu Braugerste nicht abgerathen zu werden. Namentlich ist in der ersten Jugendperiode der wachsenden Gerste eine mäßige Gabe von Vortheil, eine nicht zu späte Anwendung erscheint aber rathsam zu sein.

„Goldene Regeln<sup>1)</sup> für den Braugerstenbau“ und Ernte sind in folgenden Sätzen enthalten: Für die jeweiligen Verhältnisse ist die passendste Sorte von vorzüglichster Qualität auszuwählen und so früh als möglich zu bestellen. Chevalier- und Imperialgersten, besonders die erstere, sind bevorzugte Sorten, doch sind die Landgersten vom Typus der Hannagerste bei minder günstigen Wachstumsbedingungen oft beiden zuerst genannten vorzuziehen. Ferner ist auf Sortenreinheit, Drillweite und Saatquantum zu achten. Die Düngung muß einen leicht assimilirbaren Nahrungsvorrath bieten und in Bezug auf Kali- und Phosphorsäurezufuhr reichlich, dagegen auf Stickstoffernährung weniger reichlich bemessen sein. Chilisalpeter soll wenig Verwendung finden und durch schwefelsaures Ammoniak und organische Stickstoffdünger ersetzt werden. Der Gebrauch der Walze und Klee einsaat ist thunlichst einzuschränken resp. zu vermeiden.

Vor der vollen Gelbreife ist die Ernte<sup>2)</sup> mit verschiedenen Nachtheilen verknüpft, dagegen wird die Beschaffenheit besser, je mehr sich der Erntezeitpunkt der Todtreife nähert. Das Liegenlassen im Schwad ist ungeeignet; es sei denn, es könnte, todtreif geschnitten, gleich eingefahren werden; besser ist schon die Gerste aufzubinden und in Stiegen oder Puppen aufzustellen, bei schlechter Witterung mit Sturzgarben zu bedecken. Die für sorgfältige Trockenmethoden angewandten Mehrausgaben machen sich durch die bessere Qualität der Gersten meist reichlich bezahlt. In nicht seltenen Fällen ist die bei der Trocknung angewandte Sorgfalt geradezu für die Möglichkeit der Verwerthung einer Gerste als Brauwaare entscheidend.

Da beim Dreschen<sup>3)</sup> der Gersten verschiedentliche Verletzungen der Körner beobachtet worden sind, wird von einer Gersten-Großhandlung in einem Rundschreiben gebeten, die Gerste nicht zu kurz zu dreschen, sondern diejenigen Körner an den Enden der Ähren, welche dünner und schwerer zu entfernen sind, später separat auszudreschen. Sie (die Inhaber) erklären gleichzeitig, daß

<sup>1)</sup> Blätter f. Hopfen-, Gersten- u. Kartoffelbau 1899, S. 46. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 286. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, S. 320.

sie für Gersten, die etwas länger aussehen, dafür aber unverletzt sind, höhere Preise bewilligen als für den Beschauer bestechende, plumpe, kurz gedroschene Körner, die den Eindruck von gerollter Gerste machen und welche sie nicht kaufen können.

**Hopfen.** Die Versuchsergebnisse von Hopfendüngungsversuchen im Jahre 1898 führten Professor Barth<sup>1)</sup> zu dem Schlusse, daß selbst bei nährstoffreichen Böden die Ausnutzung der Bodenkraft und die volle Rentabilität der Düngung nicht durch eine einseitige Stickstoffdüngung zu erzielen sei, sondern daß zur Erreichung der genannten Ziele neben dieser auch das Bedürfnis des Hopfens nach mineralischer Nahrung zu befriedigen sei.

Nach Dyer ist der Chilisalpeter in angemessenen Mengen, am richtigen Orte und zur rechten Zeit angewandt, sehr gut zu benutzen und giebt einen vorzüglichen Stickstoffdünger für Hopfen ab. — Was den Erntezeitpunkt anbetrifft und in welcher Weise davon der Ertrag und die Beschaffenheit des Hopfens beeinflusst wird, sucht Behrend<sup>2)</sup> zu beantworten. Er untersuchte die Hopfen, welche er zu fünf verschiedenen Zeitpunkten, und zwar in der Zeit vom 25. August bis zum 14. September, geerntet hatte, und fand, daß fast in jeder Beziehung wenigstens bei den vier ersten Ernten ein entschiedenes Ueberwiegen der spät geernteten über die früh geernteten Hopfen stattfindet. Bei jeder weiteren Ernte ist ein Fortschritt der vorigen Ernte gegenüber beim Ertrage an Trockensubstanz und in dem Gehalte an den eigentlich werthbestimmenden Harzbestandtheilen zu finden. Ebenso verhält es sich bezüglich des Geschmacks der Biere, zu welchen die verschiedenen Hopfen verwendet wurden. Der Gehalt an Gerbstoff ging mit fortschreitender Ernte im Allgemeinen zurück und ebenso hatte die spätere Ernte in Bezug auf Bruchbildung und Schaumhaltigkeit des Bieres einen ungünstigen Einfluß ausgeübt. — Die Verwendung conservirten Hopfens<sup>3)</sup> ist für die Bierbrauerei fast unerläßlich. Man strebt deshalb seit vielen Jahren nach einer besten Conservierungsmethode und prüft alljährlich die empfohlenen Methoden und Mittel zur Conservirung. Ein neues Verfahren ist die Anwendung nach einem besonderen Verfahren entwässerter Luft, welche später wieder mäßig erwärmt und in eine Darre eingeführt wird, in welcher der Hopfen auf Horden ausgebreitet ist. Derartig getrockneter Hopfen kann in einer Kühlkammer, durch welche kalte trockene Luft geleitet wird, in Ballen unverändert aufbewahrt werden. Das Aroma des Hopfens bleibt dabei unverändert. Das neue Verfahren gestattet

---

<sup>1)</sup> Blätter f. Hopfen-, Gersten- u. Kartoffelbau 1899, S. 325. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 472. — <sup>3)</sup> Deutsche landwirthschaftl. Wochenschr. 1900, Heft I. Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1899, Nr. 48.

zweifelloß, den Hopfen so gut zu conserviren, wie dies nach keinem Verfahren möglich ist.

**Mälzerei.** Auf eine Anfrage hin, ob sich ein Gerstenmalz, dem 10 proc. Roggenmalz beigemischt ist, zu Brauzwecken eignet, theilt Rüffer<sup>1)</sup> mit, daß dies nach den Erfahrungen der Praxis nicht der Fall ist. Er rätß deshalb entschieden davon ab, Bier, selbst wenn solches nur obergährig sein sollte, damit herzustellen. Die mit Roggenmalzzusatz erzeugten Biere klären sich sehr schwer, haben einen weniger angenehmen Geschmack, neigen leicht zur Säuerung und sind deshalb nicht haltbar. Die Verzuckerung des Roggenmalzes ist eine nicht so vollständige wie die des Gersten- oder Weizenmalzes. Am besten wird ein solches Mischmalz an eine Spiritus- oder Essigfabrik verkauft, wo es zweckmäßige Verwendung finden kann.

Luff<sup>2)</sup> beantwortet die Frage, inwieweit Mälzungsversuche im Laboratorium zur Beurtheilung von Gerste herangezogen werden können, dahin, daß bei gleichmäßiger Verwendung zweier Gersten sehr wohl die ergiebigere herausgefunden werden kann, da bei gleicher Arbeitsweise Werthe erhalten werden, die zwar nur relativ richtig, aber doch stets vergleichbar sind. Im Gegensatz zu Bleisch kommt er zu der Folgerung, daß der richtig durchgeführte Mälzungsversuch im Kleinen stets ein werthvolles, oft sogar das einzige Kriterium bildet, den relativen Brauwerth einer Gerste im Vergleich mit einer anderen zu ermitteln.

Durch verschiedene Versuche „über den Einfluß schimmeligen Malzes auf die Zusammensetzung von Würze- und Bierextract“ hat Lott<sup>3)</sup> nachgewiesen, was praktisch freilich schon längst feststeht, daß schimmeliges Malz ein schlechtes Malz ist.

Nach Windisch's Erfahrungen beeinflusst der Schimmel ganz entschieden den Geschmack des Bieres, was jedoch Lott nicht nachweisen konnte. Auch Brown ist überrascht, daß Lott in den aus schimmeligem Malze hergestellten Würzen keinen ausgesprochenen Schimmelgeruch und Geschmack constatiren konnte. Ein geschmacksedles Bier läßt sich eben aus einem verschimmelten Malze nicht herstellen. — Reichardt<sup>4)</sup> beurtheilt das Malz hauptsächlich nach seinen äußeren Merkmalen, wobei speciell die Sinkprobe, die Beisprobe, die Blattkeimprobe und das Diaphanoskop in Betracht kommen. Aus den Untersuchungen schließt Reichardt, daß die Sinkprobe in Verbindung mit der Prüfung der kurz geweichten Körner auf Mürbheit, sowie die Beobachtung des Klarheitsgrades der filtrirten Laboratoriumswürze richtige Fingerzeige über

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1899, Nr. 48. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1899, Nr. 27. — <sup>3)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 85. — <sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1899, Repert., S. 70.

gewisse Eigenschaften eines Braumalzes geben können, die für die Praxis von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein dürften. Durch die Sinkprobe ist man im Stande, sich über die Vertheilung der Luft im Korn Aufschluß zu geben. Auch die Weichprobe ist direct abhängig vom Luftgehalt des Malzes, ein stark lufthaltiges Malz wird rascher von der Flüssigkeit durchdrungen als ein luftarmes und es giebt auch die Weichprobe in Verbindung mit der Beifs- und Druckprobe wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Malzes auf seinen Brauwerth.

**Sudhausarbeit.** Ueber den Einfluß des Maischverfahrens auf die Zusammensetzung der Würze haben Jalowetz<sup>1)</sup> u. Ehrich gearbeitet. In den vorliegenden Arbeiten kommt die Zusammensetzung der Würze nur in Bezug auf die Kohlehydrate in Betracht, während die parallel verlaufenden Eiweiß- und Stärkeabbauprocesse keine Berücksichtigung gefunden haben. Jalowetz bestimmt in der Würze die Concentration, die Farbe, sowie die Polarisirung und Reduction vor und nach der Gährung. In jedem Falle ergab sich, daß die Zusammensetzung der Würze hinsichtlich der Kohlehydrate, des Stärkeabbaues eine sehr verschiedene ist, daß somit thatsächlich die Zusammensetzung der Würze abhängig ist von der während des Maischprocesses eingehaltenen Zeit und Temperatur. Im Allgemeinen kann man sagen, je höher die Maischtemperatur bei kurzer Maischdauer ist, desto kleiner ist das Verhältniß der Reduction und Ablenkung und umgekehrt. Jede Abänderung von Zeit und Temperatur beim Maischen ruft eine Verschiebung der Kohlehydrate hervor. Da aber nun die Kohlehydrate sicher auch mit zu dem Charakter des Bieres beitragen, so wird jede Abänderung des Maischprocesses eine manchmal weniger, manchmal mehr hervortretende Geschmacksveränderung hervorrufen. (Durch die Auffindung des Gesetzes, von Jalowetz, betreffend das Verhältniß von reducirtem Kupfer zur Ablenkung, ist in der Untersuchung der Würzen höchst wahrscheinlich ein guter Fortschritt gethan.)

Ehrich paßte sein Laboratoriums-Maischverfahren der Praxis an, d. h. er arbeitete zunächst nach einem Dreimaischverfahren, nur änderte er die Maischtemperatur; dann nach einem Zweimaischverfahren u. s. w. Von den erhaltenen Würzen wurde Extract und Maltose, sowie die Drehung bestimmt, auch wurde die vergohrene Würze in gleicher Weise untersucht. Die Gesammtergebnisse seiner Versuche faßt Ehrich in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Zusammensetzung der Würze hängt wesentlich von der Maischmethode ab.
2. Von den verschiedenen Maischmethoden erscheint das

---

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 12.



Infusionsverfahren als dasjenige, welches am energischsten in den Stärkeumwandlungsproceß einzugreifen gestattet. Bei dem Dreimaischverfahren läßt sich der Stärkeabbau am wenigsten, oft vielleicht gar nicht beeinflussen. Das Zweimaischverfahren steht in dieser Beziehung zwischen dem Infusions- und dem Dreimaischverfahren.

3. Von allen Factoren scheint die Einmaischtemperatur der wirksamste zu sein; eine Steigerung derselben auf 40° R. und darüber hat eine beträchtliche Minderausbeute an Maltose bzw. vergährbarer Substanz zur Folge.

Mit genauer Berücksichtigung aller von Windisch vorgeschriebenen Einzelheiten für das abgekürzte Maischverfahren wurden in der Anstaltsbrauerei von Weihen-Stephan<sup>1)</sup> Versuchssude zum Vergleiche mit dem üblichen Dreimaischverfahren zur Ausführung gebracht. Es wurde gefunden, daß die Ausbeute bei dem abgekürzten Verfahren wesentlich zurückbleibt. Unterschiede im Verlaufe der Gährung konnten nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der Versuche sprachen sehr zu Gunsten der Dreimaischbiere. Was die Schaumhaltigkeit betrifft, so konnte kein Vorzug der nach dem Windisch'schen Verfahren hergestellten Biere bemerkt werden. Das Gesamtergebnis aller Versuche spricht dafür, daß das abgekürzte Verfahren von Windisch für die bayerischen Verhältnisse nicht als eine Verbesserung des bisher üblichen, bewährten Dreimaischverfahrens anzusehen ist und dieses verdrängen könnte. — Nach verschiedenen Anfragen zu urtheilen, wünscht man auch in deutschen Brauereikreisen das Maywood-Brausystem<sup>2)</sup> einzuführen. Das Verfahren soll darin bestehen, daß der Hopfen so lange einer Temperatur von über 100° C. ausgesetzt wird, bis er gedörret ist, wodurch die Weichharze in Hartharze verwandelt und alle flüchtigen Bestandtheile ausgetrieben werden sollen! Hieraus sollen sich als Vortheile ergeben: 1. daß eine fast vollständige Ausnutzung des Hopfens möglich ist; 2. daß das Bier in Folge der schnelleren Absetzung der Hartharze schneller reif wird; 3. daß eine Infection der Hefe durch Mikroorganismen des Hopfens vermieden wird, da die letzteren durch die Dörrung getödtet sind, was übrigens durch das Kochen des Hopfens, wie bekannt, in gleichem Maße geschieht; 4. daß in Folge des Fehlens des Hopfenöles, welches verflüchtigt wird, der Geruch und Geschmack des Bieres ein besonders reiner ist, welches Fehlen bei uns in Deutschland vielleicht, wenigstens wenn es sich um guten Hopfen handelt, einen Mangel ergeben dürfte; 5. daß alter Hopfen in Theuerungsjahren wieder verwendet werden kann, da in Folge der Erhitzung die

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 27, Repert., 267 (1899). Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 22, 463 (1899). — <sup>2)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 475.

stinkenden Oxydationsproducte ausgeschieden werden; 6. daß das Bier einen milden Geschmack besitzt, da Stiele, Samen etc. des Hopfens durch das Raffiniren unschädlich gemacht werden; 7. daß der Hopfen jahrelang conservirt werden kann, da er in Folge des Verfahrens sich wegen der dabei stattfindenden Oxydation nicht weiter zersetzen kann; 8. daß durch Rösten des Hopfens bei höheren Temperaturen ein ausgezeichnetes Bierfärbemittel erzielt wird, welches dem Farbmalz überlegen ist; 9. daß das Brechen der Würze im Kessel sehr schnell erfolgt und die Kochzeit vermindert wird.

**Gährung.** Ueber den Zusammenhang zwischen dem Vergährungsgrade im Bottich und dem Vergährungsgrade im Lagerkeller stellte F. Cerny<sup>1)</sup> Versuche an, die die Frage entscheiden sollten, ob es bei raschem Ausstoß des Bieres gerathen sei, dasselbe auf dem Bottich grün zu fassen oder möglichst reif werden zu lassen und nach recht gründlichem Durchbruche lauter zu fassen.

Zu diesem Zwecke entnahm er dem Gährkeller junges, sechstägiges und vollkommen reifes, zehntägiges Bier, bestimmte die Dichte und lagerte es in unverspundeten Flaschen gleichzeitig in einem warmen ( $5\frac{1}{2}^{\circ}$  R.) und in einem kalten ( $1\frac{1}{2}^{\circ}$  R.) Keller. Nach 15, 30 und 60 Tagen wurde das Bier gespindelt und auf seine Qualität geprüft.

Es ergab sich, daß das grüner vom Bottich abgezogene Bier in der gleichen Zeit im Keller bedeutend stärker vergohr als das länger im Bottich verbliebene und hier stärker durchgefallene und mehr vergohrene Bier. Er zog hieraus den Schluß, daß für das erforderliche Reifen des Bieres auf dem Lagerfasse im Gährkeller ein grüneres Fassen nothwendig ist.

Außerdem zeigte sich, was vorauszusehen war, daß die Kellertemperatur auf den Vergährungsgrad und die Haltbarkeit des Bieres von großem Einflusse ist. Je wärmer der Keller, desto kräftiger ist die Nachgährung, aber desto schneller tritt auch das Verderben des Bieres ein. — Aus seinen Versuchen leitet Cerny ab, daß für schärfere Keller oder für eine kürzere Lagerzeit grüner gefaßt werden soll, während für mäßig kalte Keller oder für eine sehr lange Lagerzeit ein Lauterfassen des Bieres vortheilhafter ist.

**Hefe.** Effront<sup>2)</sup> beobachtete bei Bierhefe, welche in kleine Stückchen zertheilt und der Luft ausgesetzt war, eine Absorption von Sauerstoff, welche von einer beträchtlichen Temperaturerhöhung begleitet war. Andere Gase, wie Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff, sind ohne Einfluß auf die Temperaturerhöhung. Die

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 213. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußm. 1899, S. 732.

Oxydation der Hefen soll an die Gegenwart eines oxydirenden Fermentes in den Zellen gebunden sein.

Will<sup>1)</sup> führte vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe aus. Dieselben sind für den Fachmann von großem Interesse, doch können wir hier nur auf diese Arbeiten hinweisen. — In Fortsetzung früherer Untersuchungen berichtet Will über die nach 12 Jahren und 2 Monaten vorgenommene wiederholte Untersuchung der drei Hefeconserve, welche im Jahre 1897 noch lebensfähige Hefezellen enthalten hatten. Die Asbestconserven war in Folge eines Defectes der Blechbüchse feucht und schimmelig geworden und konnten Hefezellen nicht mehr erhalten werden. Dagegen entwickelte die Holzkohleconserven Nr. 9 in Uebereinstimmung mit den letzten Beobachtungen in Würze wieder vorherrschend Culturhefe, Nr. 10 vorherrschend wilde Hefenarten. — Von Becker<sup>2)</sup> wird über ein Zusammenwirken von Cultur- und wilder Hefe bei der Gährung in Anlehnung an einen Fall aus der Praxis berichtet. Becker's Versuche zeigen, daß überall da, wo die wilden Hefen gleichzeitig mit einer Culturhefe und namentlich mit einer lebhaft und hochvergärenden Culturhefe zusammen eine Gährung veranlassen, die Angährung viel lebhafter und stürmischer verläuft und in gewissen Fällen auch die Dauer der ganzen Gährung eine längere ist als dort, wo die Culturhefe für sich vergährt.

Bisher wurde die Gegenwart von wilden Hefen wesentlich unter dem Gesichtspunkte der Betriebsstörungen betrachtet, daß dieselben Geschmacksveränderung und Trübung im Biere verursachen können. Die vorliegenden Versuche ergaben genügende Anhaltspunkte, die Gegenwart von wilden Hefen auch von dem Gesichtspunkte aus zu beurtheilen, daß einzelne Arten unter Umständen nicht nur bei abnormen Gährungen in Betracht zu ziehen sind, sondern, daß durch die gleichzeitige Gegenwart mehrerer Arten und deren Zusammenwirken mit Culturhefe der Vergährungsgrad wesentlich beeinflusst wird.

**Allgemeines.** Ueber die Behandlung neuer eiserner Braugefäße<sup>3)</sup> wird von einem Praktiker im „Australian Brewers Journal“ berichtet; er empfiehlt eine bessere Reinigung der Gefäße, wenn Geschmack und Farbe der Biere von den ersten Suden nicht befriedigten. — Ueber den Einfluß der Elektrizität auf Bier berichtet Chapmann<sup>4)</sup>. Er constatirte, daß die Elektrizität als solche auf die Haltbarkeit des Bieres keinen Einfluß hat. — Ueber Berliner Weißbier hielt Schönfeld<sup>5)</sup> einen interessanten Vortrag, doch

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genussm. 1899, S. 732. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 732. — <sup>3)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1899, S. 634. — <sup>4)</sup> Chem.-Ztg., Rep., S. 216. — <sup>5)</sup> Deutsche Wochenschr. 1899, S. 180.

können wir hier nur auf denselben verweisen. — Ueber das Bier bei den alten Aegyptern hat Thurnwald aus den Werken von Erman, Wilkinson und Max Müller neue Angaben gesammelt, durch die wir auch mit dem Bierausfuhrlande des Alterthums bekannt werden. Näheres über diese interessanten Ausführungen ist in der Wochenschrift für Brauerei 1899, S. 525 enthalten.

Schließlich sei noch auf eine übersichtliche Zusammenstellung der Verfahren und Vorschläge zur Verwerthung der Hefe, insbesondere zur Verarbeitung derselben zu Nahrungs- und Genuß- bzw. zu Futtermitteln von Heinzelmann<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht.

Man kann drei Verfahren zur Verwerthung von Hefe unterscheiden:

1. Herstellung von Nähretracten aus Hefe;
2. Verarbeitung der gesammten Hefesubstanz zu einem Nahrungs- und Genußmittel;
3. Bereitung eines Futtermittels aus Hefe.

Der Verfasser hat die verschiedenen Verfahren, welche eines der genannten Ziele anstreben, beschrieben, um so dem Interessenten die Möglichkeit zu geben, sich selbst ein Urtheil zu bilden und von den Verfahren dasjenige auszuwählen, welches ihm für seine Verhältnisse am geeignetsten erscheint. Die Zusammenstellung enthält Alles, was bis heute auf diesem Gebiete bekannt geworden ist.

### 3. Spiritusfabrikation.

Von der deutschen Kartoffelculturstation<sup>2)</sup> wurden im Jahre 1899 auf 26 in den verschiedensten Theilen Deutschlands belegenen Versuchsfeldern unter den bekannten Düngungsverhältnissen 16 neuere Kartoffelsorten auf ihren Anbauwerth im Vergleich mit den Standardsorten, der Daber'schen Kartoffel und Richter's Imperator, geprüft. Der durchschnittliche Ertrag dieser Standardsorten bezifferte sich auf 232 Doppelcentner Knollen mit 19,1 Proc. Stärke, entsprechend 44,2 Doppelcentnern Stärke pro Hektar, derjenige aller anderen Züchtungen aber auf 236 Doppelcentner Knollen mit 18,9 Proc. Stärke, oder auf 44,7 Doppelcentner Stärke für den gleichen Flächenraum. Unter den neueren Sorten zeichneten sich durch besonders hohe Knollenerträge in erster Linie aus: Cýgnea mit 266 Doppelcentnern, Silesia mit 264 Doppelcentnern, Richter's Imperator mit 263 Doppelcentnern, Professor Wohltmann mit 259 Doppelcentnern und Phönix mit 258 Doppelcentnern, während Pommerania, Sirius,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 32, 33, 34. — <sup>2)</sup> Ibid. 1900, Ergänzungsheft I, S. 1—41.

Hero, Ceres und Fürst Bismarck auch noch recht befriedigende, zwischen 247 und 243 Doppelcentnern schwankende Ernten brachten. Die höchste Stärkeproduction wurde bei den drei Cimbai'schen Züchtungen, „Fürst Bismarck, Silesia und Professor Wohltmann“, sodann bei dem Paulsen'schen Sirius, bei Richter's Imperator und bei Hero beobachtet; sie bewegt sich zwischen 51,3 und 47,4 Doppelcentnern pro Hektar.

Die früher an den Knollen nachgewiesenen Krankheitserreger traten im Versuchsjahre so ziemlich in demselben Grade auf als in früheren Jahren.

Versuche, die klarlegen sollten, ob eine Phosphorsäuredüngung neben der Stallmist- und Salpetergabe nützlich, überflüssig oder gar schädlich sei, führten auf den verschiedenen Versuchsfeldern und auch für die einzelnen Sorten zu sehr wechselnden, sich oft widersprechenden Resultaten und können also weder nach der einen, noch nach der anderen Richtung als entscheidend angesehen werden.

Im Branntweinbrenner Nr. 24, 1899 veröffentlicht Schwarz<sup>1)</sup> seine Erfahrungen über Verarbeitung von Wintergerste in der Brennerei, auf Grund deren er diese Gerstensorte als das beste Rohmaterial für Brennereimalz bezeichnet; sie liefere stets ein gesundes und ferner ein diastasereiches Malz; ein gesundes, weil sie in Folge ihrer langen Grannen beim Mälzen recht locker liege, leicht von der Luft durchzogen werde und daher einer Schimmelbildung weniger ausgesetzt sei, ein diastaseriches, weil sie als vierzeilige, kleinkörnige Gerste verhältnismäßig große Proteinnengen enthalte. Die mit Hilfe solchen Malzes hergestellten Maischen zeigten daher auch regelmäßig eine außerordentliche Dünflüssigkeit, eine gute Verzuckerung und Vergärung und gaben durchweg 1 Proc. höhere Alkoholausbeuten als die unter Anwendung von gewöhnlichem Gerstenmalz aus den gleichen Kartoffelsorten erzielten Maischen, die von ungleich zäherer Beschaffenheit waren, nicht so vollständig verzuckerten und schleppender und mangelhafter vergohren. Schwarz glaubt in Berücksichtigung seiner in längerem, praktischem Betriebe gewonnenen, vorzüglichen Resultate einen allgemeineren Anbau und eine häufigere Benutzung der Wintergerste zu Mälzungszwecken empfehlen zu müssen.

Auch Delbrück<sup>2)</sup> hält eine eifrige Fortsetzung der Versuche über Verwerthbarkeit der Wintergerste zu Brennereizwecken im Interesse der Praxis für geboten, obwohl diese Gerste keineswegs, wie Schwarz annehme und wie man aus ihrer äußeren Beschaffenheit, aus ihrer Farbe, ihrem Korn

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 51, S. 469. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, Nr. 51, S. 470.

und Gewicht und ihrer Dickspelzigkeit schliessen könne, proteinreich sei und also auch kein diastasereiches Malz zu liefern vermöge. Die von Schwarz hervorgehobenen, guten Eigenschaften des aus Wintergerste hergestellten Malzes, die auch dem Hafermalze in der Praxis ganz allgemein nachgerühmt würden, trotzdem letzteres anerkannt diastasearm sei, seien jedenfalls nicht auf seinen hohen Diastasegehalt zurückzuführen, vielmehr lasse sich die Aehnlichkeit der Wirkung beider Malzsorten vielleicht durch den Spelzenreichtum beider Getreidearten erklären.

Mit der Einführung der Maischraumsteuer war der Brenner gezwungen, zur Dickmaischung überzugehen, um den Maischraum nach Möglichkeit auszunutzen. Bei der Herstellung derartiger, sehr zuckerreicher Maischen wachsen, besonders bei Verarbeitung stärkearmer Kartoffeln, mit den auf einen bestimmten Raum einzumaischenden, größeren Kartoffelmengen auch die Treber und Schalen in entsprechendem Verhältniss an und es ist ohne Weiteres verständlich, dass durch Entfernung dieses zur Erhöhung der Spirituserträge nicht beitragenden Materials an Raum gewonnen werden muss. — Zu denjenigen Apparaten, die eine rationelle Ausnutzung des Maischraums in diesem Sinne ermöglichen, gehören die sogenannten Entschalapparate, von denen der Praxis eine größere Anzahl Seitens der Fabriken in sehr verschiedenen Constructionen zur Verfügung gestellt worden ist.

Die Vorzüge des Entschalens der Maischen, die bei Anschaffung eines Entschalers zu berücksichtigenden Gesichtspunkte und endlich die Einrichtung dieser Entschaler und ihre Leistungsfähigkeit bespricht nun Lange<sup>1)</sup> wie folgt:

Bei einem Maischraum von 3000 Litern werden mit Hülfe eines gut wirkenden Entschalers leicht 100 bis 150 Liter Maischraum durch Entfernung von Schalen und von Trebern gewonnen, der, mit 3 bis 4 Centnern Kartoffeln bemaischt, auf diese Weise bei einer mittleren Vergärung der Maischen einen Mehrertrag von 15 bis 20 Litern Alkohol, entsprechend einer Mehrausbeute von ca. 0,5 Proc. vom Raum, liefern kann. Diese Mehrausbeute ist allerdings nur unter gewissen Vorsichtsmafsregeln zu gewinnen. — Wie bekannt, haben die Hefenzellen nach beendeter Hauptgärung das Bestreben, sich zu Boden zu setzen und die Gährthätigkeit einzustellen, ein Bestreben, dem die in der gährenden Maische vorhandenen, durch die aufsteigende Kohlensäure emporgehobenen Schalen und Treber dadurch entgegenwirken, dass sie der Hefe gewissermafsen als Transportmittel durch die ganze Maische dienen und die Zellen zwingen, ihre Thätigkeit an den verschiedensten

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 4, S. 26; Nr. 5, S. 34; Nr. 6, S. 43  
Jahrb. d. Chemie. IX.

Orten zu entfalten. Fehlen diese Träger der Hefe vollständig und es wird nicht durch anderweitige, geeignete Mafsnahmen — wie durch bewegliche Gährbottichkühlung — für entsprechende Bewegung der Maischen und damit der Hefe gesorgt, so sind die Vorbedingungen für einen guten und ausreichenden Verlauf der Gährung nicht vorhanden und die in der Raumerparnis liegenden Vortheile der Entschalung werden durch mangelhafte Vergährung völlig aufgehoben. In allen denjenigen Brennereien, die über bewegliche Gährbottichkühlung nicht verfügen, darf daher die Entfernung der Schalen und Treber nur bis zu einem gewissen Grade erfolgen, während mit jener Einrichtung versehene Betriebe in dieser Beziehung eine geringere Vorsicht anzuwenden brauchen, ohne irgend welche Nachtheile im Vergährungsgrade befürchten zu müssen.

Bei Beurtheilung der bisher eingeführten, verschiedenen Entschaler kommt für den Praktiker nicht nur deren zweckmäßige Construction, sondern auch deren Gröfse, die sich dem vorhandenen Raum ohne kostspielige, bauliche Veränderungen leicht anpassen lassen mufs, sowie deren Leistungsfähigkeit vorzugsweise in Betracht. — Aeltere Brennereien, in denen meistens wenig Raum für Neueinrichtungen vorhanden ist, werden zu Systemen greifen müssen, die auf dem Vormaischbottich selbst aufgestellt werden, während neuere, gröfsere Betriebe mit mehr Vortheil sich leistungsfähigerer Apparate bedienen können, die neben demselben ihren Platz finden; unter allen Umständen aber sind die Entschaler derartig anzubringen, dafs ihre gründliche Reinigung sich mit Leichtigkeit vollziehen läfst.

Da die Gesamtleistungsfähigkeit der Entschaler auf der Menge und Beschaffenheit der aus einem bestimmten Quantum zu entschalender Maische innerhalb eines thunlichst kurzen Zeitraumes mit einem möglichst niedrigen Kraftaufwande entfernten Schalen und Treber beruht, so ist es selbstverständlich, dafs die verschiedenen Systeme den genannten, besonderen Anforderungen in sehr wechselndem Grade gerecht werden, und Lange hält daher eine Besprechung der einzelnen Systeme für geboten, auf welche wir hier aber nicht eingehen können.

Wie bereits erwähnt, führen die beweglichen Gährbottichkühler ein unausgesetztes Auf- und Absteigen der Hefe auch in den entschalten, gährenden Maischen und damit deren möglichst vollständige Vergährung herbei, aber diese Apparate erfüllen ausserdem noch die Aufgabe, die Temperatur zu reguliren und die in den zähen Dickmaischen sich ansammelnde, nur schwer entweichende Kohlensäure, welche ein Aufblähen und Uebersteigen der gährenden Masse im Gefolge haben würde, möglichst schnell zu beseitigen. Erst mit ihrer Hülfe gelingt es, den erforderlichen Steigraum auf

das geringste Maß einzuschränken, die günstigsten Gährungsbedingungen einzuhalten, also die Vortheile der Dickmaischung voll und ganz auszunutzen, und sie müssen daher schon für sich allein, ganz besonders aber dann, wenn sie neben Entschälern zur Anwendung gelangen, als eine ausgezeichnete Errungenschaft zur Förderung des Brennereigewerbes bezeichnet werden, welche nach Länge<sup>1)</sup> in keiner Brennerei fehlen sollte.

In der Absicht, den Brennereileitern einige Fingerzeige zur Abstellung der häufigsten, bei der Hefebereitung in der Praxis vorkommenden Fehler zu geben, veröffentlicht Länge<sup>2)</sup> die von ihm bei Gelegenheiten von Betriebsrevisionen gemachten Beobachtungen und Erfahrungen, die wir in folgenden Sätzen kurz wiedergeben:

1. Der Reinhaltung der Rohrleitungen und Gefäße ist in der Hefekammer ganz besondere Sorgfalt zuzuwenden.
2. Der Hefe sollen in Berücksichtigung der Gesetze der natürlichen Reinzucht schon während ihrer Entwicklung nach Möglichkeit dieselben Existenzbedingungen geboten werden, die sie später in den Hauptmaischen vorfindet, und schon deshalb ist als wünschenswerthe Concentration des Hefegutes eine solche von 22 bis 24° Balling zu bezeichnen. Diese Concentration ermöglicht überdies den günstigsten Verlauf der Säurebildung, die Entstehung größerer Alkoholmengen, unter deren Schutz die Hefe sich reiner erhält, sowie eine rationelle Ausnutzung des steuerfreien Maischraumes der Hefengefäße.
3. Die Verwendung der früher allgemein, heute nur noch selten hergestellten, dünneren Grünmalzhefe zur Vergährung von Dickmaischen ist aus dem Grunde unzweckmäßig, weil ein Umschlagen und Mattwerden solcher Hefe nicht selten, bei concentrirten Hefen aber fast gar nicht vorkommt.
4. Die Abmaischung des concentrirten Hefengutes bei einer Temperatur von 49° R. ist selbst bei gutem Material als bedenklich und fehlerhaft anzusehen.

Zur Erzielung einer reineren Gährung ist auch unter dieser günstigen Vorbedingung noch eine Endtemperatur von 52° R., bei stark schimmeligem Malze und faulen Kartoffeln sogar eine solche von 54 bis 56° R. anzuwenden.

5. Da die Entwicklung der Milchsäurebakterien zwischen 40 bis 47° R. am reinsten verläuft, so müssen diese Grenztemperaturen mit Hilfe des Dampfmaischholzes möglichst

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 25, S. 224. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, Nr. 46, S. 422.



lange in dem säuernden Hefengut eingehalten werden; ein häufiges Durchschlagen desselben in den ersten Stunden des Säuerungsprocesses gleicht etwaige Temperaturunterschiede in den inneren und äußeren Hefenmaischeschichten aus, vertheilt die an der Oberfläche entstandenen Milchsäurestäbchen durch die ganze Maische und trägt wesentlich zur Beförderung der Milchsäurebildung bei; ebenso wirkt eine Aussaat von Milchsäurereinzucht oder ein Zusatz gesäuerten, aber unsterilisirten Hefengutes bei Einleitung der Säuerung.

6. Nach Beendigung der Säuerung ist das Hefengut durch längeres Anwärmen auf 60° zu sterilisiren, damit es der Hefe einen möglichst bacterienfreien Nährboden bietet, sodann sofort zu kühlen und unmittelbar nach der Kühlung anzustellen.
7. Ein längeres Stehen des abgekühlten Hefengutes vor dem Anstellen ist ein grober Fehler in der Hefenführung, weil etwa in dasselbe gelangende Bacterien sich während dieser Zeit üppig entwickeln und die Erfolge der aufgewendeten Sorgfalt völlig vereiteln können.
8. Der Zeitraum zwischen Entnahme der Mutterhefe und der Verwendung der Hefe zum Anstellen der Hauptmaische mußs gleichfalls nach Möglichkeit abgekürzt werden, um Essigbacterien nicht zur Entwicklung gelangen zu lassen.
9. Die Frage, wann die Ausbildung der Hefe so weit vorgeschritten ist, daßs sie sich am besten zum Anstellen der Hauptmaische eignet, darf nicht lediglich mittelst des Saccharometers, sondern nur unter gleichzeitiger Beachtung des ganzen Gährungsbildes beantwortet werden.

Im Verfolg der im vorigen Jahre von Wehmer<sup>1)</sup> veröfentlichten, günstig ausgefallenen Versuche, die Milchsäuregährung durch Zusatz technisch reiner Milchsäure zu dem verzuckerten Hefegut zu ersetzen, hat Delbrück das vorgeschlagene Verfahren in zwei größeren, gut geleiteten Brennereien — in Marzdorf und in Gollmitz — sorgfältig prüfen lassen. Die Ueberwachung der Versuche war Lange<sup>2)</sup> übertragen, der über deren Verlauf wie folgt berichtet:

Die durchschnittliche Alkoholausbeute der mit technischer Milchsäure geführten Bottiche betrug bei vier- bis fünfwöchentlicher Versuchszeit in Marzdorf 12,3 Proc., in Gollmitz 11,4 Proc. vom Maischraum und übertraf diejenige der in gewöhnlicher Weise behandelten Bottiche allerdings nicht, sondern stand mit dieser auf

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1898, Nr. 39, S. 342; Nr. 40, S. 349. —

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Chem. 1898, S. 374. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 20, S. 175; Nr. 21, S. 186; Nr. 22, S. 196.

gleicher Höhe. — Damit ist die Möglichkeit der Anwendung technischer Milchsäure zwar erwiesen, aber da die Einführung einer Neuerung lediglich von deren Rentabilität abhängig ist, die vorgeschlagene Arbeitsweise jedoch mindestens den doppelten Kostenaufwand pro Campagne für Beschaffung der Milchsäure erfordert, so wäre es überflüssig, über den Werth des neuen Verfahrens im Vergleich mit dem alten viele Worte zu verlieren, wenn nicht doch einige wesentliche Vorzüge zu Gunsten des ersteren sich geltend machten. Diese bestehen hauptsächlich darin, daß für den Brenner alle diejenigen Schwierigkeiten, die sich in manchen kleineren Betrieben in Form mangelhafter Einrichtungen besonders bei Beginn der Campagne einer reinen, regelmäßigen Milchsäuregärung entgegenstellen, in Wegfall kommen, daß er ganz nach Belieben in der Lage ist, einem starken oder schwachen Säurebedürfnis des zu verarbeitenden Materials genügen und diejenige Säuremenge mit Hilfe weniger Versuche ermitteln zu können, die sich bei seiner Hefeführung als am vortheilhaftesten erweist, kurz darin, daß er, unabhängig von allen äußeren Einflüssen, eine gleichmäßige Säuerung, ein gleichmäßigeres Arbeiten und endlich auch gleichmäßigere und dadurch höhere Ausbeuten zu erzielen im Stande ist. Die technische Milchsäure, obgleich ihre Anwendung einen Gewinn an Zeit und Arbeit nicht gewährt, kann deshalb vorzugsweise in den gedachten Brennereien die natürliche Säuerung mit Vortheil ersetzen, während sie in musterhaft eingerichteten und geleiteten Betrieben das zur Zeit geübte Säuerungsverfahren schwerlich verdrängen wird.

Auf Grund der bei den Versuchen gemachten Erfahrungen schlägt Lange eine 24 stündige Hefeführung in folgender Weise vor:

Nach beendeter Maischung und ca. 2 stündiger Verzuckerung bei 49 bis 51° R. sind je 100 Liter des Hefegutes sofort mit 500 cem Milchsäure zu versetzen, und weitere Versuche müssen erst entscheiden, ob dieser Zusatz während des Kühlens bei 40° R. noch zulässig ist. — Die übrigen Operationen bei der Hefebereitung sind auch bei der 24 stündigen Hefeführung unverändert beizubehalten und ebenso erleidet die Bereitung und Gärungsführung der Hauptmaische keinerlei Veränderung.

Verfasser will keineswegs die von ihm erhaltenen Resultate als allgemein gültig angesehen wissen, empfiehlt vielmehr den Praktikern, nunmehr selbständig mit Versuchen vorzugehen.

Die Thatsache, daß in den verflossenen, kalten Wintertagen von ungewöhnlich vielen Brennereien der Antrag auf Revision des Betriebes durch einen wissenschaftlichen Beamten des Vereins gestellt wurde, weil selbst in den mit den besten Einrichtungen, also auch mit Gährbottichkühlung etc. ausgerüsteten Anlagen die Aus-

beuten nicht befriedigten, veranlaßt Delbrück<sup>1)</sup>, die zweckmässigsten Nachgährungstemperaturen zu erörtern; er vermuthet, daß gerade in diesen Brennereien die Nachgährung bei sehr niedrigen Temperaturen verlaufen sein könne und daß in diesem Umstande eine der Ursachen der niedrigeren Spirituserträge gesucht werden müsse. — Ein Sinken der Temperatur auf 18° oder gar auf 16° R. sei als ein grober Fehler zu bezeichnen, denn wie aus früher in Biesdorf durchgeführten Versuchen hervorgehe, höre die Nachgährung bei 16° bereits vollständig auf, obwohl die Angährung sich bei 14, bei 12, ja selbst bei 10° R. noch vollziehe. Offenbar habe die Temperatur bei der Angährung und bei der Nachgährung ganz verschiedene Bedeutung. Während bei der Angährung in frischer, süßer Maische der Hefe eine reichliche Menge von Zucker und von passenden Nährstoffen zur Verfügung stehe, der Diffusionsvorgang, der den Zucker in die Hefezelle bringe, lebhaft verlaufe und die Hefe selbst bei einem ihr nicht ganz zusagenden Wärmegrade eine lebhafte Thätigkeit entfalte, werde diese Thätigkeit bei der Nachgährung durch den in der Maische auf 10 Proc. angewachsenen Alkohol, durch die in Folge der mangelhaften Bewegung der gährenden Flüssigkeit sich ansammelnde Kohlensäure, durch die unmittelbar an der Hefezelle lagernden Ausscheidungsstoffe, durch die nie völlig auszuschließenden Spaltpilze und deren der Hefe schädlichen Erzeugnisse in ärgster Weise gehemmt. Die Diffusionsvorgänge seien träge und das noch zu verarbeitende Material bestehe fast durchweg aus Dextrin, welches vor der Vergährung erst durch die Diastase in Zucker verwandelt werden müsse. Die Wirkung der Diastase werde aber nicht nur durch den Alkohol und die Säuremengen, sondern auch vorzugsweise durch die niedrigen Temperaturen ganz bedeutend beeinträchtigt und deshalb sei seiner Ansicht nach in Rücksicht auf Hefe und Diastase eine der zulässigen, obersten Grenze für die Hefe bei Dickmaischen sich nähernde Temperatur von 22° R. bis zum Schlusse der Gährung einzuhalten.

Gleichwohl aber fordert Delbrück die Praxis zur Beantwortung folgender Fragen auf:

1. Ist diese Ansicht richtig, oder kann man ohne Nachtheile bis auf 18° R. heruntergehen, oder aber sich mit 20° R. begnügen, oder endlich 22° R. noch überschreiten?
2. Wie weit pflegt die Temperatur zu sinken, wenn bei der Hauptgährung 23° R. eingehalten wurden, und welche niedrigsten Grade sind während der kalten Tage beobachtet?
3. Welche Mittel gegen übermäßige Abkühlung der gährenden Maischen gelten als die zweckmässigsten: die Heizung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 2, S. 9.

des Gährlocals mittelst eines gewöhnlichen Ofens oder mittelst einer Dampfheizung? Ist allenfalls ein Heizwasserguß ausreichend oder die Benutzung der Kühlschlange zur Anwärmung vorzuziehen?

4. Dürfte eine Veröffentlichung der bisherigen oder der eventuell durch neue Versuche zu sammelnden Erfahrungen nicht im allgemeinen Interesse liegen?

Von den Praktikern, die dieser Aufforderung Delbrück's Folge gaben, läßt Neumann<sup>1)</sup> die Bottiche mit 4433 Litern Maische bis zum Eintritt der abnehmenden Gährung sich höchstens auf 23,5 bis 24° R. erwärmen, stellt dann die Kühlung ein und giebt etwa 80 Liter kaltes Wasser. 15 Stunden später zeigen die Maischen 24,5 bis 25° R., erhalten einen nochmaligen Wasserzusatz und verharren während der nächsten 16 Stunden in leicht steigender und fallender Gährung, bei welcher die Temperatur auf 23° R. sinkt, die Vergährung von 23 bis 25° ursprünglicher Saccharometeranzeige bis auf 0,5 bis 0,8 bis 1° Ball. fortschreitet und die Bottiche im Durchschnitt mehrerer Monate 11,23 bis 11,89 Proc. Alkohol vom Maischraum liefern.

Sinkt in Folge zu energischer, nicht rechtzeitig genug unterbrochener Kühlung die Temperatur der Maischen bis kurz vor dem Abtreiben auf 20° R., so ist die Vergährung schon eine ungleich mangelhaftere, — eine Erscheinung, die auf Zweckmäßigkeit höherer Nachgährungstemperaturen hindeutet und die im Einklange mit der Beobachtung steht, daß Bottiche mit einem größeren Maischequantum unter gleichen Bedingungen mit kleineren Gährgefäßen immer höhere Endtemperaturen und bessere Vergährungen aufweisen. — Versuche, die Gährung der Maischen in Bottichen mit geringerem Inhalt durch Zusatz von warmem Wasser anzuregen, lieferten negative Resultate und Verfasser hält es daher für zweckmäßig, die Gährräume kleinerer Brennereien gleich den Hefekammern leicht anzuwärmen.

Ein zweiter, nicht genannter Brenner<sup>2)</sup> hat ebenfalls um 0,5° Ball. schlechtere Vergährungen beobachtet, wenn die der Nachgährung unterliegende Maische unmittelbar vor dem Abbrennen statt 21 bis 21,5° R. nur 20 bis 18° R. aufwies; er hat allerdings, wenn ein Sinken der Temperatur unter 21° R. eintreten drohte, mit einem Zusatz von warmem Wasser die sicher zu erwartenden Nachtheile zu verhüten vermocht, redet aber dennoch einem eventuellen Anwärmen des Gährlocals mittelst Dampfheizungen das Wort, weil solche an den kältesten Stellen des Raumes angebracht werden können und sehr wenig Platz erfordern.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 4, S. 27. — <sup>2)</sup> Ibid. 1900, Nr. 5, S. 34.

Bereits im vorjährigen Berichte<sup>1)</sup> ist das Effront'sche Verfahren<sup>2)</sup> zur Vergährung von Dextrinmaischen mit Hilfe von acclimatisirten Bierhefen kurz erwähnt; es ist jetzt auch in Deutschland patentirt und soll im Vergleich mit den alten Verfahren den ganz besonderen Vortheil gewähren, daß mit einem sehr geringen Procentsatz von Malz gearbeitet werden kann; es soll ferner alle jene mit der Verwendung von größeren Malzmengen verknüpften Uebelstände, — als Materialverluste, Infectionen der Hauptmaischen, deren unnormale Säuerung, schlechtere Vergährung etc. —, die bei den niedrigen Temperaturen des üblichen Verzuckerungsprocesses nicht zu umgehen sind, dadurch ausschließen, daß die gedämpften Materialien mit 1 bis 2 Proc. Malz bei 65 bis 70° R. verflüssigt werden, bei welchen Wärmegraden alle schädlichen Keime zu Grunde gehen. Die Herstellung der zur Vergährung derartiger Maischen erforderlichen Hefe ist in der Patentschrift ausführlich beschrieben und kann hier nicht näher besprochen werden.

Das neue, epochemachende Amyloverfahren<sup>4)</sup> hat nach Delbrück<sup>5)</sup> im letzten Jahre weitere Fortschritte gemacht; es ist besonders in einer kleinen luxemburgischen Kornbranntweinbrennerei unter Benutzung neuer Apparate zur Durchführung gelangt und soll unter diesen Bedingungen pro Kilogramm Roggenschrot 39 Literproc. Alkohol geliefert haben. Das Eigenthümliche der Neueinrichtung besteht darin, daß sämtliche Operationen — Dämpfen, Maischen, Kühlen und Gähren — in demselben Gefäße verlaufen, und zwar derart, daß zunächst das Roggenschrot im Gemenge mit minimalen Malzquantitäten unter Beihülfe eines in der Brauerei bereits verwendeten Vormaischers durch ein Einführungsrohr am Boden des eisernen Bottichs eintritt, hier von einem Dampfstrahl getroffen und vertheilt, durch ein leichtes Rührwerk in Bewegung gehalten, mittelst des einströmenden Dampfes allmählich erwärmt und schließlic bei Siedetemperatur vollständig sterilisirt wird. Die Kühlung des gefüllten Apparates, dessen sonstige Einrichtung völlig der früher gebräuchlichen entspricht, wird durch Berieselung der äußeren Gefäßwandungen mit kaltem Wasser bewirkt und es erfolgt dann die Impfung mit dem Verzuckerungspilz *Amylomyces Rouxii*, — neuerdings auch wohl mit dem japanischen Reispilz, dem Pilze des Koji, — und endlich die Impfung mit einer ganz kleinen Menge Reinzuchtheffe. Versuche mit dem Verfahren sind neuerdings auch in der Versuchsbrennerei des Vereins der Spiritusfabrikanten in Angriff genommen, über deren Ergebnisse später berichtet werden wird.

---

<sup>1)</sup> Jahrb. d. Chem. 1898, S. 374. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 102 631 v. 3. April 1898. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 14, S. 126. — <sup>4)</sup> Jahrb. d. Chem. 1898, S. 375. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 45, S. 411.

Von Buchner u. Rapp<sup>1)</sup><sup>2)</sup> sind im letzten Jahre neue Beobachtungen bezüglich der alkoholischen Gährung ohne Hefezellen gemacht und veröffentlicht worden, die die früheren Arbeiten beider Forscher ergänzen und hier kurz wiedergegeben werden mögen:

Buchner hatte anfänglich angenommen, daß der Zymasevorrath von 1200 g Hefe mit der Gewinnung von etwa 600 ccm Presssaft nach seinem wiederholt beschriebenen Verfahren erschöpft sei, konnte aber neuerdings aus den abermals zerkleinerten und mit Wasser gründlich verriebenen Presskuchen noch 130 ccm eines äußerst gährkräftigen Saftes gewinnen. Dieser Umstand bringt die Versuchsansteller zu der Ansicht, daß nicht die ganze Menge der Zymase im Zellsaft sich in Lösung befindet, sondern ein Theil erst in Folge der Wasserzusätze beim Pressen in Lösung geht.

Die früher von Buchner beobachtete Abnahme der Gährkraft des Saftes bei dessen Filtration durch Porcellan- oder Kieselguhrfilter wurde durch neue Versuche bestätigt und als vermuthliche Ursache dieser Erscheinung die sehr bald eintretende Verstopfung der Filterporen angenommen.

Als günstigste Concentration der Rohrzuckerlösung für die Ermittlung der Gährwirkung des Presssaftes bei einer Temperatur von 23° und bei Toluolzusatz erwies sich eine solche von 15 bis 30 Proc. Die schon wiederholt besprochene Entwicklung von Kohlensäure aus dem Glycogen des Presssaftes ist für 20 ccm des letzteren eine so minimale, daß sie diese Feststellung der Gährkraft nach keiner Richtung zu beeinflussen vermag.

Buchner hatte ferner gelegentlich der Prüfung des Verhaltens von Trauben- und Fruchtzucker gegen Presssaft feststellen können, daß beide Zuckerarten mit gleicher Schnelligkeit vergohren werden. Diese Beobachtung stand im Widerspruche mit den Angaben verschiedener Autoren, nach welchen Glucose durch lebende Hefe schneller als Fruchtzucker zerlegt werden sollte. Neuere Versuche beider Forscher haben nun einwandfrei dargethan, daß Münchener Bierhefe aus beiden Zuckerarten unter gleichen Bedingungen die gleichen Kohlensäuremengen entwickelt und daß daher in Bezug auf Glucose und Fructose eine verschiedene Wirkung des Presssaftes und der lebenden Hefe nicht besteht.

Aus den letzten Versuchen über die unregelmäßige Wirkung des Arsenitzusatzes schloß endlich die Verfasser, daß die Erhaltung der Gährwirkung des Saftes von dem quantitativen Verhältniß der Presssaftstoffe zum Arsenit abhängig sei und daß die Eiweiß-

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, Heft 12. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 35, S. 318.

körper des Saftes, ebenso wie der Zucker, der Zymase als Schutz gegen die schädlichen Wirkungen des Arsenits dienen.

Die der Rectification des Rohspiritus oder auch der direct aus der Maische entwickelten Spiritusdämpfe dienenden Apparate haben in neuester Zeit ganz bedeutende Verbesserungen erfahren und eine Anzahl dieser Apparate ist daher in den Fachblättern bezüglich ihrer Construction, ihrer Leistungsfähigkeit und ihrer Vorzüge ausführlich besprochen. Hierher gehören der Dephlegmator von Verchow<sup>1)</sup> in Tütz, der Dephlegmator von Rudolph Dähne<sup>2)</sup> in Frankfurt a. O., der Feinspritaumat von Ilges<sup>3)</sup> in Bayenthal und der Apparat zur continuirlichen Rectification des Rohspiritus von Max Strauch<sup>4)</sup> in Neifse. Wir können an dieser Stelle auf die betreffenden Beschreibungen und Besprechungen nicht eingehen, sondern müssen uns darauf beschränken, auf diese aufmerksam zu machen.

In Folge des im vorigen Jahre Seitens des Vereins der Spiritusfabrikanten an den Reichskanzler gerichteten Gesuches um Zulassung des Benzols<sup>5)</sup> zur Denaturirung von Alkohol ist dessen Anwendung im Gemenge mit Holzgeist und Pyridin zunächst versuchsweise für die Bezirke der Provinzial-Steuerdirectionen Berlin, Breslau und Magdeburg genehmigt worden. Auf speciellen Antrag darf man also in diesen Bezirken Branntwein derart denaturiren, daß man 100 Litern reinen Alkohols eine Mischung von 2 Litern Benzol und  $1\frac{1}{2}$  Litern Holzgeistpyridin hinzufügt. Der so denaturirte Spiritus, der unter der Bezeichnung Benzol-Spiritus in den Handel kommen wird, ist für Spiritusglühlampen und voraussichtlich für die meisten technischen Zwecke ohne Weiteres brauchbar, eignet sich aber zur Verwendung in den Kochapparaten bisheriger Construction wegen eintretender Rufsbildung nicht. Die Centrale für Spiritusverwerthung hat bereits umfangreiche Versuche mit diesem Benzolspiritus eingeleitet, die hoffentlich zu einem befriedigenden Resultate führen werden.

Die technische Abtheilung dieser Centrale hat ferner während der kurzen Zeit ihres Bestehens mit großer Energie die Beleuchtung der Städte mittelst Spiritusglühlichts zu fördern versucht, und zwar dadurch, daß sie den noch mit Petroleumbeleuchtung versehenen, etwa 286 Städten Deutschlands eine beliebige Anzahl von Lampen, sowie den erforderlichen Brennspritus für die Dauer von drei Monaten kostenfrei zu Versuchen zur Verfügung stellte. Dieses Anerbieten haben nach dem vorliegenden Berichte<sup>6)</sup> 168 städtische Verwaltungen angenommen und ca. 500 Lampen aufgestellt. Die

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 23, S. 204. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, Nr. 27, S. 239. — <sup>3)</sup> Ibid. 1899, Nr. 29, S. 257. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, Nr. 43, S. 393. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, Nr. 34, S. 308. — <sup>6)</sup> Ibid. 1899, Nr. 47, S. 429; Nr. 48, S. 441.

Stadt Magdeburg hat außerdem 104, Breslau 60, Uelzen eine beträchtliche Anzahl, die Verwaltung der königlichen Gärten in Sanssouci und des Neuen Palais etwa 200 Spiritusglühlampen im Betriebe. Den nöthigen Alkohol beziehen Magdeburg und Uelzen neun Jahre hindurch zu bestimmtem, sehr ermäßigtem Preise von der Centrale, Breslau denselben von einem Gesellschafter.

Die Gesamtzahl der in Deutschland im Eisenbahnwesen in Benutzung befindlichen Lampen beläuft sich auf etwa 8000 Stück und der Verbrauch der bayerischen Staatsbahnen an Brennspritus beträgt gegenwärtig 250 000, derjenige der preussischen Staatsbahnen zur Zeit 500 000 Liter im Jahre.

Durch die bedeutenden Ermäßigungen der Großhandelspreise seitens der Centrale wird wahrscheinlich der Brennspritus schon jetzt concurrenzfähig mit dem Benzin und Petroleum auch beim Betriebe von Motoren und Automobilen werden und es ist zu hoffen, daß der erwähnte Benzolspritus im Gemische mit noch größeren Benzolmengen zu einem Preise verkauft werden kann, der seine Verwendung für diesen Zweck in großem Maße sichert.

Der Gesamtbedarf an denaturirtem Spiritus, der sich im letzten Jahre bereits auf über 100 Millionen Liter bezifferte, wird daher voraussichtlich schon im nächsten Jahre derartig wachsen, daß die Spiritusindustrie in der Lage sein wird, ihre Production erheblich zu verstärken.

#### 4. Essigfabrikation.

Die wissenschaftlichen und technischen Arbeiten, die im Jahre 1899 in der Versuchsanstalt des Verbandes deutscher Essigfabrikanten unter der Leitung Rothenbach's ausgeführt wurden, stellen in Verbindung mit anderweitigen Forschungen ohne Frage die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Essigindustrie dar und wir werden daher über jene Arbeiten kurz referiren.

Umfangreiche Untersuchungen hat Hoyer<sup>1)</sup> unter dem Titel „Beiträge zur Kenntniss der Essigbacterien“ veröffentlicht. Verfasser giebt zunächst in dem allgemeinen Theile seiner Abhandlung eine Beschreibung der Formen und Varietäten der Essigbacterien, bespricht die Erscheinungen und die Umstände, die das Leben dieser Bacterien kennzeichnen und es geradezu bedingen, und behandelt dann im speciellen Theile die Umbildungen von be-

<sup>1)</sup> Die deutsche Essigindustrie 1899, Nr. 1, S. 1; Nr. 2, S. 10; Nr. 3, S. 20; Nr. 5, S. 33; Nr. 6, S. 42; Nr. 8, S. 57; Nr. 10, S. 73; Nr. 12, S. 89; Nr. 13, S. 98; Nr. 14, S. 105; Nr. 16, S. 121; Nr. 20, S. 153; Nr. 21, S. 162; Nr. 22, S. 171; Nr. 23, S. 178; Nr. 24, S. 187; Nr. 25, S. 194.



stimmten, organischen Stoffen, welche als Lebensäußerungen der Essigbakterien aufgefaßt werden können, ohne daß sie darum nothwendigerweise an deren Wachsthum und Vermehrung geknüpft sind.

Die interessanten Resultate seiner Forschungen faßt Hoyer in folgenden Sätzen zusammen, die wir hier unverkürzt wiedergeben:

*Bacterium aceti* und *Bact. xylinum* unterscheiden sich von *Bact. rancens* und *Bact. pasteurianum* durch das Vermögen, Rohrzucker zu invertiren.

Aepfelsäure, Citronensäure und Salzsäure rufen bei den Essigbakterien eingehende Veränderungen hervor.

Phloxin färbt lebende Essigbakterien.

Essigbakterien können getrocknet werden, ohne zu sterben.

Kaliumsalze sind bei gleicher, molekularer Concentration giftiger als die entsprechenden Natriumsalze.

Die Essigbakterien können ohne Zutritt von Luft am Leben bleiben und reduciren dann Indigoblau, Methylenblau und Lackmus.

Das Wachsthum der Essigbakterien ist stets gepaart mit Kohlensäure-Entwicklung.

Die Nahrung der Essigbakterien kann eingetheilt werden in genetische Nahrung, welche Wachsthum und Zellenspaltung bedingt, und zymotische Nahrung, die nicht nothwendig mit Wachsthum verbunden ist.

Die zur genetischen Nahrung erforderlichen Elemente sind: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kalium, Magnesium, Phosphor.

Der Stickstoff kann von Pepton, Asparagin, Nitraten oder Ammoniumsalzen entnommen werden, der Kohlenstoff von Essigsäure, Natriumacetat, Natriumlactat und bei *Bact. aceti* und *Bact. xylinum* auch von Rohrzucker. Die Art der Kohlenstoffnahrung entscheidet über die Brauchbarkeit von bestimmten Stickstoffquellen und umgekehrt.

Außer den früher schon bekannten Stoffen können zur zymotischen Nahrung dienen: Milchsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Gluconsäure, Calciumlactat, Calciumacetat und Calciumpropionat.

Weinsteinsäure wird von den Essigbakterien nicht angegriffen.

Das durchschnittliche Rendement an Essigsäure bei Oxydation von Aethylalkohol beträgt bei den hautbildenden Bieressigbakterien 77 Proc., bei den untergetaucht lebenden 85 Proc.

Die Quantitäten Alkohol und Essigsäure, welche das Wachsthum zulassen, haben keinen Einfluß auf die Versäuerungsfunction. Alkohol hat unter 4 Proc. keinen Einfluß auf das Wachsthum und wirkt über 4 Proc. verzögernd, indem bei einem Gehalt von ungefähr 4 Proc. kein Wachsthum mehr möglich ist.

Essigsäure wirkt bei jedweder Concentration hemmend auf das Wachstum.

Die Quantität eines Stoffes, welche die Versäuerung aufhebt, hemmt immer das Wachstum, aber nicht umgekehrt.

Die Essigbakterien sind in hohem Maße unempfindlich für osmotische Druckveränderungen.

Rothenbach<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter studirten das Verhalten von zwei verschiedenen Bacterienrassen unter gleichen Ernährungs- und Züchtungsbedingungen in der Weise, daß sie bei Inbetriebsetzung von zwei Gruppen Essigbildnern zwei Einsäuerungssesse von ungleicher Stärke, und zwar mit einem Gehalt von 10, bzw. 8½ Proc. Säurehydrat benutzten. Die Versuche, die ca. neun Monate hindurch fortgesetzt wurden, ergaben bei den mit dem höchstprocentigen Essig eingesäuerten Apparaten eine ungleich bessere Ausbeute als bei denjenigen, die mit 8½ proc. Essig eingesäuert worden waren. Der Unterschied betrug zu Gunsten der ersteren Reihe im Jahresdurchschnitt 0,75 bis 1,00 Proc. Säure, bezifferte sich nach 9 monatlichem Betriebe täglich noch auf 0,5 Proc. und nach 13 monatlicher Versuchsdauer noch immer auf einige Zehntel bis 0,5 Proc. Säure. Möglicherweise hatten die Bacterien der Gruppe II sich während dieses Zeitraums derartig acclimatisirt, daß sie im Säuerungsvermögen denjenigen der Gruppe I sich näherten, vielleicht hatte aber auch kürzere Zeit vor Schluß des Versuches eine Mischung beider Rassen in den verschiedenen Bildnern stattgefunden.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich für die Praxis die wichtige Schlußfolgerung ableiten, daß zur Einsäuerung nur hochprocentige Essige mit kräftigen Bacterienrassen verwendet werden dürfen.

Weitere Versuche Rothenbach's<sup>2)</sup> mit drei verschiedenen, an Bier als Nährmittel gewöhnten Essigpilzrassen, darunter eine Reinzuchtessigbacterie, beweisen, daß deren Acclimatisirung an Nährsalze und Stärkesyrup mit Leichtigkeit und ohne Verschlechterung der Ausbeuten an Essig durchführbar ist. Rothenbach stellte ferner bei der Prüfung verschiedener Nährlösungen der Essigpilze die Schädlichkeit der Chloride und Salze anderer Säuren, besonders der Rhodanverbindungen, für die Entwicklung der Bacterien und den Verlauf der Essiggährung fest, konnte aber im Uebrigen seine früheren Beobachtungen, die mit denjenigen Hoyer's und Henneberg's sich decken, aufs Neue bestätigen.

Seine Bestrebungen, rein gezüchtete, hautbildende Weinessigpilze im Großbetriebe in Schnelllessigbacterien umzuwandeln, waren

---

<sup>1)</sup> Die deutsche Essigindustrie 1899, Nr. 30, S. 233. — <sup>2)</sup> Ibid. 1900, Nr. 2, S. 10.

von Erfolg begleitet, indessen gelang die andauernde Erzeugung aalfreien Essigs auf diesem Wege nicht; dagegen liefs sich die Aalinfection der Schnellessigapparate durch Anwendung von Nährsalzen, welche keine organischen Stickstoffverbindungen enthalten, an Stelle von Wein oder Bier bis zu einem gewissen Grade eindämmen.

In einer gröfseren Abhandlung, betitelt „Biologie der Essigaale“, bringt Henneberg <sup>1)</sup> eine erschöpfende Zusammenstellung der einschlägigen Literatur, erörtert die günstigsten Lebensbedingungen dieser Thierchen, sowie die Ursachen ihres Absterbens, bespricht ihre Fortpflanzung, ihre Gestalt und ihren inneren Bau und giebt zur Erläuterung eine Reihe von guten Abbildungen.

Parow's <sup>2)</sup> Untersuchungen über die Temperaturverhältnisse in den Essigbildnern, die Tag und Nacht unausgesetzt fortgeführt wurden, lieferten mit denjenigen Rothenbach's übereinstimmende Resultate.

---

<sup>1)</sup> Die deutsche Essigindustrie 1899, Nr. 45, S. 353; Nr. 46, S. 361; Nr. 47, S. 369; Nr. 48, S. 377; Nr. 49, S. 386; Nr. 50, S. 395; Nr. 51, S. 402; Nr. 52, S. 410; *ibid.* 1900, Nr. 1, S. 3; Nr. 2, S. 10; Nr. 3, S. 19; Nr. 4, S. 25; Nr. 5, S. 33. — <sup>2)</sup> *Ibid.* 1899, Nr. 51, S. 404; *ibid.* 1900, Nr. 5, S. 34.

# Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

---

## A. Fette und Wachsarten.

**Literatur.** Eine neue Zeitschrift, die „Revue über Fett- und Oelindustrie“, erscheint in russischer Sprache. Es ist beabsichtigt, kurze Referate als Beilage in deutscher Sprache zu geben, da es sonst kaum zu erwarten wäre, daß die Zeitschrift außerhalb Russlands einen ansehnlichen Leserkreis finden könnte. Der Redacteur ist Ingenieur J. Sabitzky.

## Allgemeines.

Die im Vorjahre<sup>1)</sup> erwähnten Versuche Lewkowitsch's, welche fernerer experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Geitel'schen Verseifungstheorie erbrachten, sind ausführlich in 11 Tabellen niedergelegt worden<sup>2)</sup>. Diese Feststellung führt uns einen wichtigen Schritt weiter in der Erklärung der Rancidität. Wie bereits an dieser Stelle<sup>3)</sup> aus einander gesetzt, würde in erster Linie Hydrolyse der Fette durch die Feuchtigkeit der Luft eintreten, also freie Fettsäuren gebildet werden, die dann weiterhin unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft verändert werden unter Bildung von Oxydationsproducten und flüchtigen Verbindungen, die auf unsere Geruchs- und Geschmacksnerven einwirken. Daß diese spontane Verseifung bei Gegenwart von hydrolytisch wirkenden Fermenten oder fermentartigen Substanzen rasch fortschreitet, ist bekannt (Talgrohkern, Palmöl, Olivenmarköl). E. Dieterich<sup>4)</sup> hat dies neuerdings wieder an rohem, unausgeschmolzenem Schweinefett und Talg gezeigt. Der von ihm gebrachte Nachweis, daß Wassergehalt die Bildung freier Säure begünstigt, steht in gutem

---

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 8, 390. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 89. —

<sup>3)</sup> Dieses Jahrb. 7, 368. — <sup>4)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 168, 181.

Einklänge mit dem oben Gesagten. Und der sichere Nachweis, daß die Fettsäuren eine Veränderung erleiden und daß neben flüchtigen Fettsäuren auch nichtflüchtige, oxydirte (Acetylzahlen liefernde) Producte entstehen, ist von Lewkowitsch<sup>1)</sup> erbracht worden (siehe weiter unten).

Im Anschlusse hieran sei noch ein Beitrag zu der strittigen Frage, ob Mikroorganismen Fette zersetzen, erwähnt. Bechhold<sup>2)</sup> zeigte bei der Untersuchung des Abwasserschlammes der Stadt Frankfurt a. M., daß die Mikroorganismen Fett, sowie Fettsäuren in verhältnißmäßig kurzer Zeit aufzuzehren, d. h. zu Kohlensäure zu verbrennen, im Stande sind.

Das verseifende Agens im Twitchell'schen Verseifungsprocess<sup>3)</sup> ist von dem Erfinder näher charakterisirt worden<sup>4)</sup> als Benzolstearosulfonsäure,  $C_6H_4(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$ . Das weitere Studium dieses Processes wird wohl auch ein Streiflicht werfen auf die Verseifung mittelst concentrirter Schwefelsäure und werthvolles Material zur Erklärung des chemischen Vorganges beibringen.

Die Ansichten Krafft's und seiner Mitarbeiter<sup>5)</sup>, daß die Seifen in wässriger Lösung unter gewissen Bedingungen das Verhalten von Colloiden zeigen, sind von Kahlenberg u. Schreiner<sup>6)</sup> einer Kritik unterzogen worden. Sie wiederholten die Versuche Krafft's und zeigen, daß man es nicht mit einem normalen Sieden zu thun hat und daß es daher verfehlt sei, das Molekulargewicht der Seifen aus dem Siedepunkte der concentrirten Seifenlösungen zu bestimmen. Die Seifenlösungen sind gute Leiter der Elektrizität, während Colloide sehr schlecht leiten; sie müssen daher — zufolge der Theorie der elektrolytischen Dissociation — in wässriger Lösung in Ionen zerfallen, und zwar in verstärktem Maße mit der Zunahme der Verdünnung. Dies wird auch experimentell nachgewiesen und die Krafft'sche Ansicht als unhaltbar hingestellt. Diese Kritik berührt jedoch nicht die Richtigkeit des von Krafft gelieferten Beweises, daß die bisher weit verbreitete Rotondi'sche Ansicht<sup>7)</sup> falsch sei. In der That, es wurde auch auf physikalischem Wege gezeigt, daß basische Salze in der Lösung nicht existiren. Ferner deuten zwei Versuche — Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung — darauf hin, daß Natriumoleat in wässriger Lösung als Doppelmolekül existirt.

In einer Erwiderung weist Krafft<sup>8)</sup> die vorstehenden Einwände als belanglos ab und hält auf Grund neuer Versuche auf-

<sup>1)</sup> Analyst 1899, S. 319; vgl. auch Lewkowitsch, Notes on Cacao-Butter, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 556. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 854. — <sup>3)</sup> Dieses Jahrb. 8, 407. — <sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, S. 22. — <sup>5)</sup> Dieses Jahrb. 5, 401; ibid. 6, 373. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 554 (1898). — <sup>7)</sup> Dieses Jahrb. 4, 462. — <sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1584.

recht, daß seine Methode einwandfrei sei, da die beobachteten Siedepunkterhöhungen, wenn man sie nicht als vernachlässigenswerth ansehen will, jedenfalls weit hinter den zu erwartenden zurückbleiben. Er sucht seine Ansicht ferner dadurch zu stützen, daß er in die siedenden Seifenlösungen gewogene Mengen von Kochsalz oder Bromkalium einwirft, worauf sofort die theoretisch berechenbare Erhöhung eintritt. Das Sieden seiner wässerigen Seifenlösungen müsse er daher als ein normales ansehen. Die Bestimmung der Siedepunkterhöhung in absolutem Alkohol führt zu den normalen Molekulargewichten in recht guter Annäherung.

#### Systematik. — Neue Fette. — Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Scheij<sup>1)</sup> hat auf synthetischem Wege — durch Erhitzen von Glycerin mit einem Ueberschusse der entsprechenden Säuren — die Triglyceride Butyrin, Caproin, Caprylin, Caprin, Laurin, Myristin, Palmitin und Stearin dargestellt (von denen die in Sperrschrift gedruckten Glyceride zum ersten Male beschrieben worden sind) und deren spezifische Gewichte und Refractionconstants bestimmt. Die Reinheit der Verbindungen beweist Scheij mittelst der Elementaranalyse. Es ist jedoch zu bedauern, daß sich der Autor damit beruhigt hat, während doch die in der Fettanalyse üblichen Methoden — wie die Feststellung der Verseifungszahl bei Abwesenheit einer Säurezahl — größere Sicherheit gebracht hätten.

Die an der Existenz von gemischten Glyceriden gehegten Zweifel<sup>2)</sup> müssen als beseitigt angesehen werden, nachdem Henriques u. Künne<sup>3)</sup> nochmals die Individualität des von Heise beschriebenen Oleodistearins bewiesen haben. Heise<sup>4)</sup> hat darauf von Neuem gezeigt, daß das Oleodistearin zwei Schmelzpunkte besitzt und daß die gegentheiligen Bemerkungen der vorgenannten Chemiker auf Nichtbeachtung kleiner Kunstgriffe beruhen. Der vom Berichterstatter auf den Schmelzpunkt der Fettsäuren gegründete Einwand ist auch gegenstandslos, da Heise ausdrücklich constatirte (was leider vom Berichterstatter übersehen worden war), daß Palmitinsäure im Mkányifette nicht vorkommt, abweichend von den technischen Stearinen. In der That schmolz ein (in des Berichterstatters Laboratorium hergestelltes) Gemisch von 2 Thln. Stearinsäure und 1 Thl. Oelsäure bei 62,5 bis 63,5° C. — Erwähnenswerth ist, daß Henriques u. Künne bei dieser Gelegenheit das Chlorjodadditionsproduct (mittelst der Hübl'schen Jodlösung) dargestellt haben. Durch Erhitzen mit organischen Basen wurde daraus

<sup>1)</sup> Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 1899 (18), S. 169. — <sup>2)</sup> Dieses Jahrb. 6, 374. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 387. — <sup>4)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 91.

Jahrb. d. Chemie. IX.

das Oleodistearin regenerirt. Mittelst der Elaïdinreaction wurde auch Elaïdodistearin präparirt.

Die folgenden neuen Fette sind im Laufe des Berichtsjahres beschrieben worden; Cedernnufsöl<sup>1)</sup>, welches durch seine höhere Jodzahl von den verwandten Fichtensamenölen abweicht; Birken-samenöl<sup>2)</sup>, Quittensamenöl<sup>3)</sup>, — in welchem eine Hydroxysäure vorkommt, deren Dibromid bei 108° C. schmilzt, also von Ricinolsäure verschieden ist, — und Tropaeolumöl<sup>4)</sup>, aus welchem sich beim Stehen fast reines Trierucin als festes Glycerid abscheidet.

Das von Thoms unter dem Namen Telfairia-Oel beschriebene Fett der Samen von Telfairia pedata hat bereits in der Literatur einen Platz als Koëme-Oel gefunden. Es ist wünschenswerth, den alten Namen beizubehalten.

Im Hinblick auf die große Wahrscheinlichkeit, daß wir in dem Nachweise von Phytosterin ein Mittel besitzen, pflanzliche Fette und Oele von den thierischen unterscheiden zu können<sup>5)</sup>, war es von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob das Phytosterin etwa beim Verfüttern von pflanzlichen Nahrungsmitteln (z. B. Erbsen, Baumwollensamenkuchen) in das thierische Fett übergehe. Durch Versuche an Hunden und Schweinen hat C. Virchow<sup>6)</sup> den Beweis erbracht, daß das Phytosterin nicht in das Körperfett wandert.

Ob die im vorjährigen Berichte abgeleitete Regel<sup>7)</sup> durch den Nachweis von Cholesterin in Rübenproducten, seitens v. Lippmann's<sup>8)</sup>, schon eine Einschränkung zu erfahren hat, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Auch das angebliche Vorkommen von Paracholesterin in Weizenöl (Frankfurter u. Harding<sup>9)</sup>) muß zur Vorsicht mahnen.

### Analytische Untersuchungsmethoden.

Als Nachtrag zu den ausführlichen Bemerkungen des vorjährigen Berichtes über die Jodzahl sei auf eine Discussion Wijs's<sup>10)</sup> u. Lewkowitsch's<sup>11)</sup> verwiesen, in der einige Details besprochen werden.

In einer durch umfangreiches Zahlenmaterial illustrierten Abhandlung erörtert Lewkowitsch<sup>12)</sup> die Bedeutung der Acetylzahl in der Fettanalyse. In der ersten Tabelle wird an der Hand einer beträchtlichen Anzahl von Fetten und Oelen gezeigt, daß die Acetylzahl ein und derselben Fettart nicht constant ist. Aus der

<sup>1)</sup> Kryloff, Chem. Centralbl. 1899, 1, 592. — <sup>2)</sup> Lidoff, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 132. — <sup>3)</sup> Herrmann, Arch. d. Pharm. 237, 358 (1899). — <sup>4)</sup> Gadamer, Ibid. 237, 471 (1899). — <sup>5)</sup> Dieses Jahrb. 8, 394. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 559. — <sup>7)</sup> Dieses Jahrb. 8, 394. — <sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1210. — <sup>9)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, S. 758. — <sup>10)</sup> Analyst 1900, S. 31. — <sup>11)</sup> Ibid. 1900, S. 33. — <sup>12)</sup> Ibid. 1899, S. 319.

Thatsache, daß Ricinusöl, welches vorwiegend aus dem Glyceride der Hydroxyoleinsäure — Ricinolsäure — besteht, eine Acetylzahl gab, die nahe bei der theoretischen Acetylzahl des Triricinoleins liegt, hatte man gefolgert, daß die Acetylzahl ein Maß von Hydroxysäuren sei. Eine Anzahl von Acetylzahlen (zum Theil nach falscher Methode bestimmt) waren denn auch in der Literatur verzeichnet, aus denen man auf die Gegenwart von Hydroxysäuren in vielen Fetten und Oelen schloß. Dies ist nunmehr nicht zulässig. Allerdings werden Hydroxysäuren durch die Acetylzahl gemessen, doch zeigt dieselbe außer diesen Säuren auch andere Substanzgruppen an; so zunächst freie Alkohole, deren Menge in den Wachsorten eine beträchtliche Höhe erreichen kann. (Die Acetylzahlen der am besten bekannten Wachsorten sind bestimmt worden und finden sich in einer Tabelle zusammengestellt.) Die sogenannten „geblasenen Oele“ liefern bekanntlich hohe Acetylzahlen, doch die daraus früher gezogene Schlussfolgerung, daß durch Oxydation Hydroxysäuren gebildet werden, beruhte nur auf Vermuthungen. Falls die durch das Blasen gebildeten Oxydationsproducte wirklich Hydroxysäuren waren, mußten die Acetylzahlen ein Maß derselben liefern und es sollten die daraus zu berechnenden Mengen übereinstimmen mit den nach Fahrion's<sup>1)</sup> Methode ermittelten „Oxysäuren“ —, für welche Lewkowitsch<sup>2)</sup> den Namen „Oxydirte Säuren“ vorgeschlagen hatte, zum Unterschiede von wahren Hydroxysäuren, die, wie z. B. Ricinolsäure, nicht in Petroläther unlöslich sind. Nur in dem Falle von käuflichem „geblasenem“ Rübole und Cottonöle fielen die einerseits aus der Acetylzahl berechneten und andererseits mittelst Petroläther bestimmten Mengen „oxydirter Säuren“ fast zusammen und hier bildete die Acetylzahl ein Maß der „oxydirten Fettsäuren“. In einer Reihe anderer im Laboratorium durch Blasen präparirter Fette und auch Fettsäuren berechneten sich jedoch aus der Acetylzahl viel höhere Werthe, als Fahrion's Methode anzeigte. Fernere Versuche müssen entscheiden, ob petrolätherlösliche Hydroxysäuren vorliegen oder vielleicht eine neue Klasse von Fettsäuren (etwa mit inperer ketonartiger Bindung), für die vorläufig der Name „unbekannte Säuren“ vorgeschlagen wird und deren Gegenwart durch die Acetylzahl angezeigt wird. Diese Verhältnisse sind sehr verwickelter Natur und bedürfen fernerer experimenteller Aufklärung, besonders im Hinblick auf einige vorläufig noch vereinzelte und mit einander nicht harmonirende Beobachtungen.

Fernerhin werden Acetylzahlen gefunden werden müssen, wenn in Folge von spontaner Hydrolyse Diglyceride und Monoglyceride

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 2, 414. — <sup>2)</sup> Chem. Analys. of Oils etc. I. Ed., 1895, p. 157, 606; II. Ed., 1898, p. 204, 738.



gebildet werden; in der That wurde dies an einigen Fetten nachgewiesen. Es ist daher ersichtlich, weshalb die Acetylzahlen der Fette und Oele schwanken müssen. Die dadurch bedingte Acetylaufnahme kann allerdings beseitigt werden, wenn man die Fettsäuren präparirt und untersucht; es treten aber auch hierbei Complicationen ein, die noch der Aufklärung bedürfen. Doch ist es jetzt schon wahrscheinlich, daß die Acetylzahl auch als ein Maß der Rancidität wird herangezogen werden können.

Obwohl die Versuche noch des weiteren Ausbaues bedürfen, ehe Klarheit in die dargelegten Verhältnisse gebracht werden kann, so geht doch schon jetzt mit Bestimmtheit daraus hervor, daß die Acetylzahl, die durch eine so große Anzahl von Substanzklassen bedingt wird, nicht als Constante aufgefaßt werden kann, sondern vielmehr als eine Variable, ähnlich wie die Säurezahl, angesprochen werden muß.

Die von Twitchell<sup>1)</sup> für die Trennung der Oelsäure (und weniger gesättigten Säuren) von festen Säuren beschriebene Methode, sowie Farnsteiner's<sup>2)</sup> Verfahren, Oelsäure von den weniger gesättigten Fettsäuren zu trennen, haben bei einer Prüfung seitens Lewkowitsch's<sup>3)</sup> sich als quantitativ unbrauchbar erwiesen. Die letztere Methode schien, wie im Vorjahre<sup>3)</sup> aus einander gesetzt wurde, Aussicht zu eröffnen für ein Vordringen in die Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der Oele — ein bis jetzt noch brach liegendes Feld. Muß doch gerade die systematische Erforschung der einzelnen Bestandtheile der Fette und Oele nach Maß und Zahl als eine der nächstliegenden Aufgaben auf unserem Gebiete betrachtet werden! Hierzu reichen die uns bekannten Methoden nicht aus.

Dies wird deutlich illustriert durch eine sehr lange Publication Browne's<sup>4)</sup>, deren ehrgeiziges Ziel ist, die Zusammensetzung der Butter genau zu ermitteln, die sich aber in den Methoden nicht über das Schablonenhafte erhebt und daher zum Spielen mit Zahlen greift, wobei das erlaubte Maß weit überschritten wird. Die angegebene procentualische Zusammensetzung beruht daher zum großen Theil auf gegenwärtig unbeweisbaren Annahmen und der Leser muß auf Schritt und Tritt auf der Hut gegen dieselben sein.

Auch der Versuch Ulzer's<sup>5)</sup>, tiefer in die Zusammensetzung des Cocosfettes einzudringen, beweist deutlich, daß wir neuer Methoden nicht entrathen können, die, der Natur der Sache nach, quantitativer Natur sein müssen.

Einen Fortschritt in dieser Hinsicht bedeuten Bull's<sup>6)</sup> Arbeiten,

---

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 7, 374. — <sup>2)</sup> Ibid. 8, 400. — <sup>3)</sup> Analyst 1900, S. 64. — <sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, S. 612, 807, 975. — <sup>5)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 204. — <sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 996, 1043.

der die Ermittlung der Zusammensetzung derjenigen Oele, die unter der Bezeichnung „Thrane“ zusammengefasst werden, sich zur Aufgabe gemacht hat. Die Fettsäuren werden vermittelst der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kalium- und Natriumsalze in Alkohol und Aether in einzelne Fractionen zerlegt, und Bull gelangt so zu Fettsäuren, deren hohe Jodzahlen (322 und 347) auf Säuren der Reihe  $C_nH_{2n-8}O_2$  (Säuren  $C_{70}H_{132}O_2$  und  $C_{74}H_{140}O_2$  im Heringsöl) hinweisen. Säuren der Reihe  $C_nH_{2n-10}O_2$  sind nicht mit Sicherheit gefasst worden.

Mittelst einer auf obigem Princip basirten Methode — die bis auf die allerkleinlichsten Einzelheiten beschrieben wird — hat Bull eine große Zahl von „Thranen“ untersucht und stark ungesättigte Säuren mittelst der Jodzahl nachgewiesen. Als willkommene Ergänzung dient der Nachweis, dass Leinöl, Olivenöl und Rapsöl auch nach dieser Methode Fettsäuren liefern, deren Jodzahl unsere bisherigen Kenntnisse über die Zusammensetzung dieser Oele bestätigen. Interessant ist auch die Angabe, dass Erucasäure in allen „Thranen“ — mit Ausnahme des Leberthrans — gefunden wurde.

Auf einige Arbeiten, die die Trennung der flüchtigen Fettsäuren von einander zum Zwecke haben [Haberland<sup>1)</sup>, Chapman<sup>2)</sup>, Holzmann<sup>3)</sup>], kann nur verwiesen werden. Ein Versuch Browne's (in seiner oben angeführten Arbeit über Butter), diese Fettsäuren durch fractionirtes Waschen mit Wasser bei 5, 30, 65 und 95° zu trennen, verdient Beachtung und weitere Ausarbeitung, als ihm bisher zu Theil geworden ist.

Die Literatur über Farbenreactionen droht schwer zu bewältigende Dimensionen anzunehmen. Von einem Fortschritte ist jedoch nicht zu berichten, außer der Thatsache, dass die Brauchbarkeit der Halphen'schen<sup>4)</sup> Reaction zur Entdeckung geringer Beimengungen von Baumwollsamensöl Bestätigung findet.

### Technische Producte.

An Studien über einzelne Oele und Fette, die zur Berichtigung von irrthümlichen Angaben oder zur Erweiterung unserer Kenntniss derselben führen, hat es nicht gefehlt. Die Einzelheiten gehören jedoch nicht an diese Stelle und es kann daher nur auf dieselben verwiesen werden<sup>5)</sup>.

Die Fabrikation von Butter erfreut sich unliebsamer Aufmerksamkeit seitens der Technik. „Renovirte“ Butter ist schon

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 217. — <sup>2)</sup> Analyst 1899, S. 114. — <sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1898, 2, 757. — <sup>4)</sup> Dieses Jahrb. 8, 403. — <sup>5)</sup> Wijs, Chem. Rev. 1899, S. 29 (Leinöl). Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 346 (Maisöl). Lewkowitsch, Ibid. 1899, S. 556 (Cacaobutter). Wijs, Zeitschr. f. physik. Chem., Jubelband 31, 255 (Macassaröl).

ein Handelsartikel in Amerika<sup>1)</sup> und fordert die Umsicht des Analytikers heraus. Die technische Ausbeutung der D. R. P. 105 239 und 107 870, falls sie zur Anwendung gelangen sollten, wird auch wohl mehr den Butterfälschern als Fabrikanten, die das Tageslicht nicht zu scheuen brauchen, anheimfallen und der Analytiker wird ein wachsames Auge auf diese Praktiker werfen müssen. Als maßgebend für den Grad der Ranzigkeit der Butter schlägt Amthor<sup>2)</sup> vor, den in ranziger Butter vorkommenden Buttersäureäthylester zu wählen. Der zu seiner Bildung erforderliche Alkohol soll der Einwirkung von Mikroorganismen auf den Milchzucker seine Entstehung verdanken.

In einer Arbeit über die Anwendung des Refractometers zur Beurtheilung der Firnisse zeigt Weger<sup>3)</sup>, daß dasselbe von geringem Werthe ist, da es einerseits nicht möglich ist, „gekochte“, „geblasene“ und längere Zeit bei Luftzutritt aufbewahrte Oele zu unterscheiden, andererseits die Erkennung von Mineralöl und Harzöl auf die Refractometeranzeige hin nicht zweifellos ist. Untersuchungen dieser Art sind nicht überflüssig, da sie geeignet sind, vor der Ueberschätzung des Werthes leicht und handlich auszuführender Bestimmungen mittelst des Refractometers zu warnen.

## B. Erdöle.

### a. Petroleum.

Literatur. G. Zoepfl. Der Wettbewerb des russischen und amerikanischen Petroleums. Eine weltwirthschaftliche Studie. Berlin 1899. Dieses Buch wird dem Fachmanne wenig Neues bieten.

The Petroleum Industrial and Technical Review by Paul Dvorkovitz ist eine neue, seit Februar 1899 erscheinende Zeitschrift, die den durch ihren Titel angedeuteten Interessen dienen soll.

### Theorie der Erdölbildung.

Stahl<sup>4)</sup> erhebt einige Bedenken gegen die Engler-Höfer'sche Theorie und die Erklärung Ochsenius', daß die Tödtung großer Massen von Seethieren durch Mutterlaugen erfolgt sei, da die Ablagerung von Salz, also die Ansammlung der Mutterlauge, eher nach, als vor der Bildung von Naphta, meist aber zu derselben Zeit, erfolgt sei. Außerdem seien die kaukasischen Tertiärschichten äußerst arm an paläontologischem Materiale. Stahl erklärt die Petrolbildung durch destructive Zersetzung von angehäuften orga-

<sup>1)</sup> Cochran, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 389. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 10. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 297. —

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 144.

nischen Massen, vorzüglich Diatomeen, deren Ablagerungen als bituminöse, feinblättrige, schwarze Schieferthone erscheinen. Die Naphtabildung brauche deshalb in keine bestimmte geologische Formation verlegt zu werden, da Diatomeen in allen geologischen Epochen vom Cambrium aufwärts existirt haben.

Dieselbe Erklärungsweise geben Krämer u. Spilker<sup>1)</sup>, gewähren jedoch, im Gegensatz zu Stahl, geologischen Speculationen breiteren Raum. Die Verfasser glauben, ihrer Annahme auch eine chemische Grundlage gegeben zu haben, da sie aus dem Diatomeensande von Torfmooren und besonders aus einem „Schlicksande“ eines ehemaligen Sees der Uckermark eine wachsartige Substanz — Diatomeenwachs — isolirt haben, welche dem galizischen Erdwachs ähnlich ist.

Dieses Diatomeenwachs unterscheidet sich aber wesentlich von dem letzteren dadurch, daß es etwa 15 Proc. Sauerstoff und bis zu 90 Proc. verseifbare Substanz enthält, und an rauchende Salpetersäure in der Wärme 38 Proc. abgibt, während Erdwachs nur 8 Proc. verlor; ferner unterscheidet es sich dadurch, daß bei der Destillation unter Druck das neben den flüssigen Kohlenwasserstoffen sich bildende Gas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{SH}_2$  enthält und Wasserabspaltung stattfindet, während Erdwachs bei gleicher Behandlung  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -freies Gas giebt, ohne daß sich dabei Wasser abspaltet.

Trotzdem schlossen die Verfasser aus der Thatsache, daß das specifische Gewicht und der Siedepunkt der Rohdestillate aus dem Diatomeenwachs den aus dem Erdwachs erhaltenen gleich ist, sowie daß die Rohfraction von 130 bis 290° Siedepunkt aus beiden Substanzen 3,6 Proc. Brom absorbirt, sowie auf Grund einiger anderer Analogien, daß die natürlichen Petrole ihren Ursprung dem Diatomeenwachs verdanken.

Die Menge des natürlich vorkommenden Petroleums macht allerdings keine Schwierigkeiten, doch kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die Theorie der Verfasser sich mehr auf den Ausdruck ihrer eigenen Ueberzeugung von der Richtigkeit derselben stützt, als auf Argumente, die den Leser überzeugen können. So erscheint z. B. die Uebereinstimmung der Druckdestillate aus verschiedenen Substanzen ähnlicher Natur als eine Zufälligkeit, der man keinen großen Werth beizumessen geneigt sein würde. Die Natur der verseifbaren Substanz ist nicht bestimmt worden, namentlich nicht, ob es etwa freie Fettsäure ist (was dem Berichterstatter nicht unwahrscheinlich dünkt). Wenn nun aber einmal Japanwachs als Analogiefall dienen soll, so erscheint die Unterordnung des Diatomeenwachses als ein Specialfall der Engler-Höfer'schen Theorie einfach.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 2940.

Der directe Nachweis von Diatomeenpanzern in den das Erdwachs begleitenden Mineralmassen konnte jedoch nicht erbracht werden und die künstliche Erklärung hierfür, sowie die begleitenden Mineralanalysen verfehlen die Erfüllung des beabsichtigten Zweckes.

Man wird daher mit den Verfassern diese Studie nur als einen — allerdings beachtenswerthen — Versuch anzusehen haben, uns ein weiteres Rohmaterial der natürlichen Petrolbildung zuzuführen.

Die vorangehenden Zeilen waren bereits niedergeschrieben, als Engler's<sup>1)</sup> Arbeit „Zur Geschichte der Bildung des Erdöls“ erschien. Die an der Krämer u. Spilker'schen Arbeit geübte Kritik fällt mit derjenigen des Berichterstatters fast zusammen. Engler findet in der ursprünglichen Stahl'schen Theorie insofern einen Vorzug, als sie wenigstens den geognostischen Verhältnissen in der Hauptsache Rechnung trägt. Die Arbeit Engler's ist eine recht übersichtliche und sehr lesenswerthe Zusammenstellung unserer jetzigen Kenntnisse über die Theorie der Petrolbildung. Es werden wiederum in ausführlicher Weise geologische Gründe zur Stütze der Engler-Höfer'schen Theorie beigebracht, und an der Hand von Zahlenmaterial wird gezeigt, auf wie schwachen Füßen der so häufig erhobene Einwand ruht, daß genügende Quantitäten mariner Fauna nicht vorhanden gewesen sein können, um die gewaltigen Massen von Erdöl zu erklären.

Eine Reihe systematischer Beobachtungen über die spontane Oxydation der Mineralöle hat Steuart<sup>2)</sup> angestellt. Obwohl hauptsächlich die Broxburner Schieferöle berücksichtigt worden sind, hat doch Steuart auch amerikanische und russische Öle in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen, so daß die abgeleiteten Schlüsse einer allgemeinen Anwendung auf Mineralöle fähig sind. Dies ist um so mehr der Fall, als die Resultate sich theilweise mit denen decken, die Ostrejko<sup>3)</sup> an Bakuer Öelen erhalten hat.

Die Versuche wurden veranlaßt durch die Beobachtung, daß Brennöl, etwa ein Jahr lang der Luft und dem Lichte ausgesetzt (jedes dieser Agentien allein hat nicht dieselbe starke Wirkung), einen schwarzen Theer absetzt, der seinerseits wieder unter denselben Bedingungen sich in einen festen, spröden Körper verwandelt. Diese Veränderungen entsprechen wohl der natürlichen Bildung von Mineralpech und Asphalt, — den Endproducten der Oxydation.

Im Hinblick auf die so häufig auftauchenden Patente, die den Anspruch erheben, Mineralöle durch Oxydation in Fettsäuren und fettähnliche Producte zu verwandeln, erscheint ein Eingehen auf die Einzelheiten nicht unangebracht. So erhöhte sich das specifische Gewicht einer Naphta von 0,740, die ein Jahr in einer lose ver-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 7. — <sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 239. — <sup>3)</sup> Dieses Jahrb. 6, 384, Anmerkung.

geschlossenen Flasche dem Lichte ausgesetzt war, auf 0,794 Proc. Dabei hatte sich eine etwa 5 Proc. betragende untere viscose Schicht abgesetzt, die das specifische Gewicht 1,0425 besaß, 28,3 Proc. Sauerstoff enthielt, in Alkohol sich löste und saure Reaction gab. Wasser schien die Säuren daraus zu lösen. Die Bromabsorptionen der Oele 0,740 und 0,794 und der viscosen Substanz waren in derselben Reihenfolge: 46,3, 36,6 und 27,2 Proc. Das Oel vom specifischen Gewicht 0,794 wurde durch Waschen mit Aetznatron auf 0,780 reducirt und gab nach dem Destilliren ein Oel vom specifischen Gewicht 0,747, das 33 Proc. Brom absorbirte. Die viscose Substanz lieferte nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge 31 Proc. eines Oeles vom specifischen Gewicht 0,905.

Brennöle, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, werden bekanntlich dunkler. „Ungewaschene“, also nur destillirte Oele setzen nach etwa einem Jahre einen braunen Theer von saurer Reaction ab; auch geben sie dann auf Zusatz von Natronlauge einen voluminösen, schwarzbraunen, theerartigen Niederschlag, den frisch destillirte Oele nicht liefern. Die folgende kleine Tabelle zeigt, daß gegen Erwarten amerikanisches Oel die größte Veränderung zeigte:

	Specifische Gewichtsveränderung	Verschlechterung in der Farbe
Amerikanisches Oel . . . . .	von 0,805 auf 0,821	am größten
Broxburn Oel . . . . .	„ 0,801 „ 0,819	in der Mitte stehend
Russisches Oel . . . . .	„ 0,821 „ 0,826	am geringsten

Alle Oele geben starke Ozonreaction. — Die Wirkung des Lichtes allein verursachte keine Erhöhung des specifischen Gewichtes. Wir haben es also mit einer Oxydation zu thun (die man mit einem gewagten Ausdrucke als Ranzigwerden bezeichnen könnte) und in Folge dessen macht sich bei der Destillation die bekannte Tendenz zur Wasserabspaltung geltend. Die Schmieröle werden unter denselben Bedingungen dunkler und die Fluorescenz verschwindet gleichzeitig. Auch der Entflammungspunkt wird daher erniedrigt.

Ein reiches Tabellenmaterial begleitet die Ausführungen des Verfassers.

#### Systematik.

Unter dem Titel „Die cyclischen Polymethylene des Erdöls“ hat Wischin<sup>1)</sup> eine sehr verdienstvolle Monographie veröffentlicht, in der das zerstreute und nicht leicht zugängliche Material zusammengestellt ist. Dieser Aufsatz wird so Manchem behufs rascher Orientirung willkommen sein, wie auch die Winke

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 916.

für zukünftige technische Verwerthung der Kohlenwasserstoffe dem Techniker werthvolle Anregung bieten.

Als die nächste Ergänzung hierzu möge Markownikoff's<sup>1)</sup> Aufsatz „Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen“ angesehen werden.

Im kaukasischen Petrole fand Markownikoff<sup>2)</sup> die quaternären Kohlenwasserstoffe: Trimethyläthylmethan (vom Siedep. 48,5°; specifisches Gewicht  $d_4 = 0,6646$ ) und Tetramethylmethan (vom Siedep. 9°). Er spricht die Ansicht aus, daß ersteres auch im amerikanischen Rohöle vorkommt, da das von Young beschriebene Pentamethylen<sup>3)</sup> dem specifischen Gewichte nach zu urtheilen etwas Trimethyläthylmethan enthalten haben muß. — Charitschkoff<sup>4)</sup> hat in der Naphta von Grosny Isoheptan nachgewiesen; und Aschan<sup>5)</sup> erhielt aus der bei 80° siedenden Fraction der russischen Naphta nach der Oxydation Adipinsäure, womit das Vorkommen von Hexamethylen bewiesen ist. — Im amerikanischen Rohöle von Pennsylvanien und Ohio fand Robinson<sup>6)</sup> Acetaldehyd, und zwar 0,001 Proc. In der zuerst überdestillirenden Naphta findet sich noch der Aldehyd, verschwindet dann aus der unmittelbar folgenden Fraction, um bald darauf in den schwereren Fractionen zu erscheinen und in den Destillaten, die bei der „Cracking“-Temperatur übergehen, ein Maximum zu erreichen. Der Aldehyd muß also ein secundäres Product darstellen.

Auf die Beschreibung einzelner Oele, wie das paraffinreiche Oel vom Naphtaberge — Naphta Deg — in Transkaukasien<sup>7)</sup>, die Naphta aus dem Daghestangebiete<sup>8)</sup>, die rumänischen Petrole<sup>9)</sup>, die italienischen Oele von Salso Maggiore und Ozzano Taro<sup>10)</sup> und das Oel von Corsicana<sup>11)</sup> kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

#### Neue Funde.

Die rapide Preissteigerung, die Petroleum in dem letzten Jahre erfahren hat, spornt zur erhöhten Production an und allenthalben sehen wir gesteigerte Aufmerksamkeit dieser Industrie sich zuwenden, die trotz ihrer mächtigen Entfaltung doch noch in ihren Anfängen zu stehen scheint. In den Vereinigten Staaten werden noch neue Oelfelder erschlossen, so noch im Appalachischen Gebiete und besonders in Californien. Aehnlich liegen die Verhältnisse im Kaukasus. Im fernen Osten harren immense Oelquellen, trotz der bereits

<sup>1)</sup> Annalen 307, 335. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1445. — <sup>3)</sup> Dieses Jahrb. 8, 409. — <sup>4)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 199. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 1769. — <sup>6)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 232. — <sup>7)</sup> Charitschkoff, Chem. Rev. 1899, S. 50. — <sup>8)</sup> Stepanow, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 278. — <sup>9)</sup> Saligny, Chem.-Ztg., Rep., 1899, S. 366. — <sup>10)</sup> Cecchi-Mangarini, Chem. Centralbl. 1899, 2, 547. — <sup>11)</sup> E. C. Thiele, Amer. Chem. Journ. 1899, S. 480.

gemachten kräftigen Anfänge, noch immer ihrer vollen Entwicklung. Japan, China, Sumatra, Java, Indien treten in den Wettbewerb ein und unterstützt durch die günstigen Verkehrsverhältnisse, die sich den neuen Bedingungen anpassen, werden wir diese Felder bald auf dem Weltmarkte mit russischem und amerikanischem Oele kämpfen sehen.

### Untersuchungsmethoden.

Eine äußerst lange Abhandlung Egers', „Die Destillationsproducte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl“, die sich bereits durch fünf Hefte der Chemischen Revue<sup>1)</sup> hinzieht und anscheinend ihr Ende noch nicht erreicht hat, zeigt in deutlicher Weise die Auswucherung übertriebener Haarspalterei. In langen Tabellen werden z. B. Procentzahlen, die sich bei der Destillation von Brennölen für die einzelnen Fractionen ergeben, bis auf die dritte Decimale herausgerechnet. Wer nur einigermaßen mit der Destillationsmethode vertraut ist, wird diese Aufsätze als die Geduld des Lesers zu weit herausfordernd unbeachtet bei Seite legen.

### Technologisches.

An abortiven Vorschlägen für die Reinigung von Erdölen und die Wiedergewinnung von Abfallproducten hat es auch im vergangenen Jahre nicht gefehlt. Erwähnenswerth erscheinen nur die Versuche Charitschkoffs<sup>2)</sup> zur Verwerthung der Naphtensäuren, die aus der Abfallsäure als eine gelbe bis orangefarbene, bei 83 mm Druck ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,961 bis 0,970 erhalten werden. Die Methyl- und Aethylester und auch die Glyceride (künstliche Fette) wurden im Laufe der Untersuchung dargestellt. Den Salzen der Schwermetalle kommen in hohem Grade antiseptische Eigenschaften zu, die beim Kupfersalze viel ausgeprägter sind als beim Eisensalze. Während die freien Säuren in dieser Hinsicht alle Salze übertreffen, geht durch die Neutralisation mit Alkalien die antiseptische Eigenschaft vollkommen verloren. Charitschkoff schlägt vor, die Naphtensäuren und ihre Metallsalze (die letzteren in Ligroinlösung) zur Imprägnirung von Eisenbahnschwellen zu verwerthen.

Ein Aufsatz V. J. Ragosin's, des Schöpfers der russischen Schmierölinindustrie, „Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Roherdölen verschiedener Provenienz“, sei zur Lectüre empfohlen<sup>3)</sup>. Der Gedankengang, welcher Ragosin

<sup>1)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 81, 121, 141, 166, 190. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 737, 757. — <sup>3)</sup> Uebersetzt von Aisinmann, Chem. Rev. 1899, S. 128.



zu der Erfindung seines Apparates<sup>1)</sup> für die Destillation geführt hat, wird durch die eigenartige Darstellung dieses Altmeisters der Industrie nur an Interesse gewinnen. Ueber die theoretischen Grundlagen der Ragozin'schen Destillationsmethode hat Zalogi<sup>2)</sup> einige Betrachtungen veröffentlicht, auf die hier nur verwiesen werden kann.

### b. Braunkohlenöle.

Im Hinblick auf die Versuche, Spiritus für Beleuchtungszwecke heranzuziehen, sei auf das D. R.-P. 101414, welches die Incorporierung von Petroleum in Spiritus bis zu 23 Proc. hinauf bezweckt (mittelst Zusatz von Benzol und Naphtalin)<sup>3)</sup>, verwiesen.

Die neutralen Oele, die sich beim Verdünnen des rohen Kreosotnatriums ausscheiden, wurden von Oehler<sup>4)</sup> untersucht. Durch Ausschütteln mit starker Schwefelsäure wurden die ungesättigten Verbindungen entfernt und im Rückstande — wie zu erwarten war<sup>5)</sup> — gesättigte (Nonan, Dekan) und aromatische (Toluol, m-Xylol, Naphtalin) Kohlenwasserstoffe identificirt. Ein ähnliches Präparat aus dunklem Paraffinöl lieferte Undekan, m-Xylol, Naphtalin und Paraffin, welch' letzteres nach dem Umkrystallisiren bei 39° schmolz. — In den hoch siedenden Antheilen des Braunkohlentheeröles fand Oehler einen neuen, festen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 117°, der nach der Formel  $C_{16}H_{18}$  zusammengesetzt ist und somit der aromatischen Reihe angehört.

Aus dem Bitumen, welches durch Ausziehen getrockneter Braunkohle mittelst flüchtiger Lösungsmittel erhalten wird, stellt E. v. Boyen<sup>6)</sup> durch Destillation mit überhitztem Wasserdampfe und geeignete Reinigung eine weisse, harte, bei über 70° schmelzende krystallinische Masse dar, die er Montanwachs nennt. Dieselbe besteht aus einem Gemische einer Fettsäure und eines Kohlenwasserstoffes, deren Trennung nach bekannten Methoden erfolgt. Die Säure — Montansäure genannt — schmilzt bei 80° und hat das specifische Gewicht 0,915. Der Kohlenwasserstoff ist eine ungesättigte Verbindung; er krystallisirt aus Benzin in glänzenden, weissen Schüppchen, schmilzt bei 60,5° und hat das specifische Gewicht 0,920. Zum Unterschiede von Paraffin wird er durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt. Das Montanwachs wird als Kerzenmaterial empfohlen. Durch seine Verseifbarkeit (vgl. oben Diatomeenwachs) und Verkohlbarkeit durch Schwefelsäure unterscheidet es sich von Paraffinwachs. Durch trockene Destillation zerfällt das Montanwachs in Paraffin und Mineralöle.

<sup>1)</sup> Dieses Jahrb. 8, 411. — <sup>2)</sup> Chem. Rev. 1899, S. 101. — <sup>3)</sup> Vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 64. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 561. — <sup>5)</sup> Vergl. Heusler, Dieses Jahrb. 7, 384. — <sup>6)</sup> D. R.-P. 101373. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 64.

Ein Aufsatz Rosenthal's<sup>1)</sup>, „Ueber den Chemismus bei der Braunkohlenbrikettirung“, sei zur Lectüre empfohlen.

### c. Schieferöle.

Auf die Discussion der früher<sup>2)</sup> erwähnten Aufsätze über die neuen Schweißöfen (Henderson's, die Pumpherson-, und die Philipstoun-Retorte) kann hier nur verwiesen werden<sup>3)</sup>.

Von größerem allgemeinem Interesse und wegen der vielfachen Anregungen, die dem Mineralöltechniker darin geboten werden, recht lesenswerth ist eine Arbeit Steuart's<sup>4)</sup> über die Verarbeitung der schottischen Schieferöle. Er vergleicht die Resultate, die mittelst der alten Henderson'schen Retorte erhalten wurden, mit denen, die sich aus der neuen Arbeitsweise ergeben. Die neue Henderson'sche Retorte giebt mehr Rohöl aus, doch ist es schwerer zu raffiniren, als das nach der alten Methode erhaltene. Für diesen Nachtheil compensirt jedoch die größere Ausbeute an Oel und ganz besonders an Paraffin. Das reinere Rohöl der alten Retorte ist dem Umstande zuzuschreiben, daß der gesammte Schwefel in den Schweißrückständen verbleibt, während jetzt die schwefelhaltigen Gase aus dem heißeren Ofentheile auf die Oeldämpfe einwirken.

In großen Zügen beschreibt Steuart die schottische Arbeitsmethode. Erwähnt sei hier die Verwendung von viel Schwefelsäure beim Reinigungsprocesse, und zwar so viel, als man ohne Schaden für die Olefine anwenden durfte; ferner auch namentlich die seit vielen Jahren in der Mineralölindustrie geübte Wiedergewinnung der Reinigungssäure und die Ausfällung der Basen mittelst Ammoniak, weil diese Methode in den achtziger Jahren in Deutschland von anderer Seite unter Patentschutz gestellt worden ist.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 187 (vergl. Cap. Brennstoffe). —

<sup>2)</sup> Dieses Jahrb. 7, 388. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 246. — <sup>4)</sup> Ibid. 1899, S. 248.

# Theer- und Farbenchemie.

Von

**Richard Meyer<sup>1)</sup>**.

---

In der Todtenliste des verflossenen Jahres befindet sich der Name eines Mannes, welcher an der Entwicklung der Theerfarbenindustrie thätigen und erfolgreichen Antheil genommen hat: A. Leonhardt. Ursprünglich Kattundrucker, war er einer der Ersten, welche ihre Kraft in den Dienst der neu aufblühenden Anilinfarbenindustrie stellten. Nachdem er in einer Reihe von Farbenfabriken thätig gewesen war, begründete er 1879 die Firma A. Leonhardt u. Co., welche später unter dem Namen Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co., in eine Actiengesellschaft umgewandelt wurde. Die bekanntesten Erzeugnisse dieser Firma sind die mittelst der Diamidostilbendisulfosäure darstellbaren substantiven Baumwollazofarbstoffe.

Wirthschaftliches<sup>2)</sup>. Auch im Jahre 1898 war die Lage der Theerfarbenindustrie eine sehr befriedigende; die Durchschnittsdividende hielt sich auf derselben Höhe wie im Jahre zuvor. Weniger erfreulich war dagegen das Jahr 1898 für diejenige Industrie, welche für die Herstellung der künstlichen organischen Farbstoffe das Rohmaterial liefert: die Theerindustrie. Schon im vorigen Berichte war ein Rückgang des Benzolpreises von 70 bis 80 Mark pro 100 kg auf 34 Mark verzeichnet; diese Bewegung setzte sich noch weiter fort und drängte den Preis am Ende des Jahres auf 20 Mark zurück. Die bisher fast alleinige Abnehmerin des Benzols, die Farbenindustrie, kann eben die durch die Benzolwäsche der Kokereien vermehrte Production nicht aufnehmen, weshalb die

---

<sup>1)</sup> In diesem Kapitel ist auch über den letzten Theil der Literatur des Jahres 1898 berichtet, welcher im Jahrgang 8 nicht berücksichtigt werden konnte; vgl. Jahrb. 8, 413, Anmerkung 1. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 22, 475 (1899).

Bemühungen, neue Verwendungen für das Benzol zu finden, von großer Bedeutung sind <sup>1)</sup>).

Die im vorigen Berichte schon erwähnten Bestrebungen, welche auf eine Reform des deutschen Patentrechtes hinielen, sind im abgelaufenen Jahre mehrfach zu lebhaftem Ausdrucke gekommen. Dabei ist ein gewisser Gegensatz hervorgetreten zwischen den Vertretern der Maschinentechnik und denen der chemischen Industrien. Es handelt sich dabei besonders um diejenige Bestimmung des deutschen Patentgesetzes, nach welcher das Patentamt nicht nur über die Neuheit, sondern auch darüber zu entscheiden hat, ob überhaupt eine „Erfindung“ vorliegt. Die Maschinentechniker — und mit ihnen auch die ausländischen Interessenten — wünschen den zweiten Punkt zu beseitigen, während die Vertreter der deutschen chemischen Industrie, und unter ihnen besonders die Organiker, hierin gerade einen besonderen Vorzug des deutschen Patentrechtes erblicken und sich anschicken, die jetzige Bestimmung mit aller Kraft zu vertheidigen. — Daneben sind noch mancherlei andere Wünsche laut geworden, von denen hier der erwähnt sei, es möchten nur solche Männer als technische Beamte in das Patentamt berufen werden, welche bei gründlicher wissenschaftlicher Ausbildung, durch mehrjährige praktische Thätigkeit auch einen Einblick in die Verhältnisse der chemischen Industrie gewonnen haben <sup>2)</sup>).

Der Statistik des Patentamtes sei noch entnommen, daß in der Klasse 22 — Farbstoffe, Firnisse, Lacke — 1898: 133, 1899: 167 Patente erteilt wurden <sup>3)</sup>).

Ziffernmäßige Angaben über den Betrieb einiger großer Theerfarbenfabriken machte J. Bredt <sup>4)</sup>), worauf hiermit verwiesen wird. Hervorgehoben sei nur, daß die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld nach ihrer Angabe in 15 Jahren ca. 1000 Patente genommen haben, „davon ertragsfähig 10 Proc.“ <sup>5)</sup>).

Ueber Arbeitererkrankungen in Anilinfabriken sind von Leichtenstern u. A. Beobachtungen mitgetheilt worden <sup>6)</sup>), welche zeigen, daß die Dämpfe der aromatischen Basen besonders leicht Nieren- bzw. Blasenaffectionen herbeiführen, welche unter Umständen einen schweren, eventuell tödtlichen Verlauf nehmen können.

---

<sup>1)</sup> Vgl. den Abschnitt „Der Theer und seine Bestandtheile“, sowie Kap. „Technologie der Kohlehydrate“, Abschnitt „Spiritusfabrikation“, S. 346 f. — <sup>2)</sup> Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 508, 557 u. die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Königshütte, ibid. S. 1005. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 358; 1900, S. 378. — <sup>4)</sup> Ibid. 1900, S. 366. — <sup>5)</sup> Vgl. Jahrb. 6, 394 (1896). — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 88.

Endlich ist noch ein Ereigniß zu verzeichnen, welches die wissenschaftlichen und technischen Kreise lebhaft beschäftigt hat: Die Verleihung des Promotionsrechtes an die deutschen technischen Hochschulen. Die Doctorarbeiten, welche aus den chemischen Laboratorien dieser Institute hervorgehen, werden also in Zukunft ihre Prägung dort erhalten können, wo sie entstanden sind. Da in der Industrie der Theerfarbstoffe unvergleichlich viel mehr promovirte Chemiker thätig sind als in irgend einem anderen Zweige der chemischen Technik, so wird auf diesem Boden die neue Einrichtung sich praktisch zuerst zu bewähren haben. Der Erfolg muß natürlich der Zukunft anheimgestellt werden.

Literatur. Von P. Friedlaender's Fortschritten der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige ist der vierte Band erschienen (Berlin, Jul. Springer). Das Werk ist in diesen Berichten wiederholt gewürdigt worden<sup>1)</sup> und es bedarf daher nur weniger Worte zur Charakterisirung dieser Fortsetzung. Dieselbe bildet einen Riesenband von 1379 Seiten gr. 4<sup>o</sup> und enthält die in den Jahren 1894 bis 1897 ertheilten bezw. nachgesuchten deutschen Reichspatente, deren Ordnungsnummern bis zu der Zahl 98465 reichen. Am Schlusse findet sich ein Verzeichniß der Patentnummern aller vier Bände und ein solches der in den vierten Band aufgenommenen Patentanmeldungen.

Die Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe von Gust. Schultz erscheint in dritter, vollständig umgearbeiteter Auflage (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn). Der jetzt vorliegende erste Band trägt zwar die Verlagsjahreszahl 1900, die Vorrede ist aber noch vom December 1899 datirt, und so kann dieser Band noch unter die Erscheinungen des Berichtsjahres gerechnet werden. Er behandelt die „Rohmaterialien“ oder die Ausgangs- und Zwischenproducte der Theerfarbenindustrie, und er stimmt in dieser Inhaltsangabe mit dem 1886 erschienenen ersten Bande der zweiten Auflage. Aber obwohl seit diesem Zeitpunkte der Stoff so enorm angewachsen ist, ist dieser Band nicht größer als sein Vorgänger, sondern sehr viel kleiner (308 Seiten gegen 823 Seiten des letzteren). Dieses Paradoxon wurde durch den Umstand ermöglicht, daß inzwischen zahlreiche Specialwerke auf demselben Gebiete erschienen sind und daß daher theoretische Betrachtungen, sowie der Abdruck von Patenten auf solche Fälle beschränkt werden konnte, in denen es unbedingt nöthig erschien. Man kann dem Verfasser nur dankbar sein für diese weise Beschränkung, welche ein unzweifelhafter Vorzug seines Werkes ist.

---

<sup>1)</sup> Jahrb. 1, 396 (1891); 6, 395 (1896).

### Der Theer und seine Bestandtheile.

**Literatur.** G. Lunge's Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, deren dritte Auflage 1888 erschien, ist zum vierten Male, unter thätiger Mitwirkung des ursprünglichen Verfassers, von Hippolyt Köhler bearbeitet worden. Der Stoff ist aber derartig angeschwollen, daß eine Theilung in zwei Bände — „Steinkohlentheer“ und „Ammoniak“ — erforderlich wurde. Der erste ist an der Jahreswende in Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn erschienen; er übertrifft mit 702 Seiten nicht unwesentlich den gesammten Umfang des früheren Werkes. Das Buch, welches in theoretischer wie praktischer Hinsicht auf der Höhe der Zeit steht, ist mit einer sehr großen Anzahl Textabbildungen ausgestattet, unter welchen hier nur die neueren Koksöfenconstructionen nebst Gewinnung der Nebenproducte erwähnt sein mögen.

Die Gewinnung des Benzols aus den gasförmigen Producten der Koksöfen, über welche in den letzten Jahren mehrfach berichtet wurde, beschäftigt die Techniker fortgesetzt<sup>1)</sup>. Zugleich bemüht man sich, aliphatische Kohlenwasserstoffgemenge durch Ueberhitzung für sich oder unter Mitwirkung von Wasserdampf in Benzol und seine Homologen überzuführen<sup>2)</sup>, wie man dies schon seit mehr als 20 Jahren versucht hat. — Andererseits ruft die starke Zunahme der Benzolproduction Bestrebungen hervor, für das Product selbst neue Absatzquellen zu eröffnen. Im vorigen Jahre wurde über die Aussichten, Gemische von Spiritus mit Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen für Beleuchtungszwecke zu verwenden, ausführlich berichtet<sup>3)</sup>. Damit in Zusammenhang steht die Frage der Verwendung von Benzolkohlenwasserstoffen zur Denaturirung des Spiritus. G. Kraemer<sup>4)</sup> schlägt vor, das Benzol zuzulassen, aber nur gemischt mit Petroleum, und zwar lediglich zu Leucht- und Brennzwecken. Ein mit Benzol allein vermischter Spiritus kann zu leicht schon auf kaltem Wege renaturirt werden<sup>5)</sup>.

N. Ljubavin<sup>6)</sup> machte Mittheilungen über den bei der Leuchtgasgewinnung aus Naphtarückständen resultirenden Theer. Neben Benzol, Naphtalin, Anthracen konnte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylnaphtalin darin nachgewiesen werden. — Aus dem Braunkohlentheer isolirte E. Oehler<sup>7)</sup> Toluol, m-Xylol, norm. Nonan, norm. Dekan, Naphtalin; ferner etwas Anilin und einen

<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. Hirzel, D. R.-P. 99 379 v. 22. Dec. 1896, betreffend Abtreiben von Rohbenzol aus Waschöl. — <sup>2)</sup> Fr. Meffert, D. R.-P. 99 254 vom 13. März 1897; G. Schultz, D. R.-P. 101 863 v. 22. Oct. 1896; 105 582 vom 29. Nov. 1896. — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 383 (1898); vergl. auch Jahrb. 7, 393 (1897). — <sup>4)</sup> Chem. Ind. 22, 30. — <sup>5)</sup> Vgl. R. Kayser, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 5, 186. — <sup>6)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 358. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 561.

gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{18}$  vom Schmelzp.  $117^{\circ}$  und dem Siedep. 300 bis  $303^{\circ}$ ; derselbe giebt ein bei  $154^{\circ}$  schmelzendes Pikrat.

H. Basset<sup>1)</sup> macht darauf aufmerksam, daß bei der Luck'schen Anthracenbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Fehler (z. B. 0,4 Proc.) aus der Anwendung unreiner aceton- und aldehydhaltiger Essigsäure entstehen können. Er empfiehlt zugleich, das Oxydationsgemisch nicht länger als 14 Tage vorrätig zu halten.

Das Picen stellte T. Hirn<sup>2)</sup> aus Dinaphtyltrichloräthan synthetisch dar, indem er es zunächst durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol in Dinaphtostilben und dieses dann weiter durch Oxydation in Picen überführte. Hierdurch ist für den Kohlenwasserstoff die früher<sup>3)</sup> noch zweifelhaft gebliebene „Lage der Dimethinbrücke“ und damit die nähere Constitution festgestellt; letztere entspricht danach der Formel



H. Ditz und Fr. Cedivoda<sup>4)</sup> studirten das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in Gemischen. Nach W. Vaubel<sup>5)</sup> sollen bei der Bromirung in wässriger Lösung Phenol und m-Kresol 3 Atome Brom aufnehmen, o- und p-Kresol aber nur 2. Die Verff. haben gefunden, daß die Zahl der eintretenden Bromatome von der angewendeten Brommenge beeinflusst wird. Nach ihrer Angabe können so o- und p-Kresol 2 oder 3, Phenol und m-Kresol 3 oder 4 Atome Brom aufnehmen. Vierfach gebromtes Phenol und m-Kresol giebt das vierte Bromatom bei Einwirkung von Jodkalium wieder ab, nicht aber die beiden anderen das dritte. — Ist das Gewicht der Gesamtphenole in einem Rohproducte analytisch festgestellt, so kann man dann durch Ermittlung der Bromaufnahme unter ganz bestimmten Bedingungen in Kresolgemischen die Mengen von o- und p-Kresol einerseits, die von m-Kresol andererseits bestimmen; in Gemischen von Phenol, o- und p-Kresol die Menge des ersteren und die Summe der beiden letzteren.

Riegler<sup>6)</sup> schlägt vor, die Bestimmung der Phenole gewichtsanalytisch auszuführen durch Kuppeln mit p-Diazonitrilin und Wägung des gebildeten Azofarbstoffs, z. B.  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N=N \cdot C_6H_4$ .

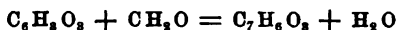
<sup>1)</sup> Chem. News 79, 157. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3841. — <sup>3)</sup> Jahrb. 3, 210, 419 (1893). — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 873, 897, 1155; vergl. W. Vaubel, ibid. 1899, S. 1031; R. Clausen, Chem. Centralblatt 1900, 1, 118. — <sup>5)</sup> Jahrb. 3, 181, 426 (1893). — <sup>6)</sup> Bulet. soc. de science Bucuresci 8, 51; Chem. Centralbl. 1899, 2, 322.

O. H. — S. B. Schryver<sup>1)</sup> begründet eine Methode der Phenolbestimmung auf die Entwicklung von Ammoniak aus Natriumamid durch Einwirkung von Hydroxylverbindungen.

Nach einem Patente von Dr. Heinr. Byk in Berlin<sup>2)</sup> gehen manche Phenole mit Chlorcalcium und zahlreichen anderen organischen und anorganischen Körpern moleculare, durch Wasser zerlegbare Verbindungen ein, welche zur Isolirung und Trennung derselben verwendet werden können.

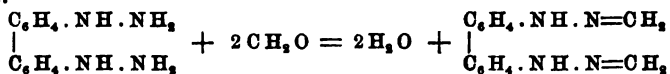
### Zwischenproducte der Theerindustrie.

Eine neue Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd hat G. H. A. Cloves unter Leitung von B. Tollens ausgearbeitet<sup>3)</sup>. Sie beruht auf der Condensation mit Phloroglucin und Wägung der nach der Gleichung



entstandenen Verbindung. Mit ihrer Hülfe kann nicht nur freier Formaldehyd bestimmt werden, sondern auch Formaldehyd in seinen Verbindungen, d. h. Methylen, welches durch zwei Sauerstoffbindungen mit anderen Substanzen verbunden ist; z. B. in den Methylenverbindungen von Kohlehydraten: Trimethylen-Mannit,  $C_6H_8(CH_2)_3O_6$ , u. s. f. Diese Körper müssen durch Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure, während die erforderliche Phloroglucinmenge schon zugesetzt ist, in ihre Componenten gespalten werden.

C. Neuberg<sup>4)</sup> benutzt zur Erkennung und Bestimmung von Formaldehyd das p-Dihydrazinodiphenyl<sup>5)</sup>, welches mit Formalin auch in beträchtlicher Verdünnung einen gelben Niederschlag giebt:



G. Denigès<sup>6)</sup> verwerthet zum Nachweis und zur Bestimmung des Acetons eine bei 100° beständige Mercurisulfatverbindung desselben  $[(HgSO_4)_2.3HgO]_3[C_3H_5O]_4$ .

M. Konowaloff<sup>7)</sup> hat die Nitrirung der Methylbenzole eingehend studirt. Er fand, daß bei Temperaturen oberhalb 100°, im geschlossenen Rohre, vorwiegend in der Seitenkette nitrierte Körper entstehen; aus Toluol: Phenylnitromethan,  $C_6H_5.CH_2.NO_2$ ; aus m-Xylol: m-Tolylnitromethan,  $C_6H_4.CH_3.CH_2.NO_2$ , u. s. f. Aehnlich treten ja auch die Halogene bei höherer

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 553. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 100418 v. 11. Januar 1898. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2841 (1899). — <sup>4)</sup> Ibid. 32, 1961 (1899).

— <sup>5)</sup> E. Fischer, ibid. 9, 891 (1876). — <sup>6)</sup> Compt. rend. 127, 963. —

<sup>7)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 254; Chem. Centralbl. 1899, 1, 1237.



Temperatur vorwiegend in die Seitenkette. — Die sonstigen Ergebnisse der Arbeit liegen dem Gegenstande dieses Berichtes zu fern, um hier darauf eingehen zu können.

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper wurde auch im abgelaufenen Jahre wieder mehrfach bearbeitet. Zunächst ist zu erwähnen, daß bei der Elektrolyse alkoholisch-alkalischer Lösungen von Nitrobenzol ohne Diaphragma kleine Mengen von Carbylamin auftreten<sup>1)</sup>. Vermuthlich entstehen durch anodische Oxydation Zersetzungsproducte, welche sich sogleich an die durch Reduction gebildete Gruppe  $C_6H_5N$  anlagern, bevor zwei solche Gruppen zu Azobenzol zusammentreten können. In der That wurde unter ähnlichen Bedingungen auch aus Anilin Carbylamin erhalten.

Nach einem der Anilinölfabrik A. Wülfig in Elberfeld ertheilten Patent<sup>2)</sup> ist es zweckmäßig, bei der elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen die alkoholische Lösung der Nitroverbindungen, statt durch freies Alkali, durch Alkalisalze organischer Säuren leitend zu machen. — Dieselbe Firma erhielt durch elektrolytische Reduction von m-Nitroanilin m-Diamidohydrazobenzol, welches sich zu Diamidobenzidin,  $(H_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_2$ , umlagern läßt<sup>3)</sup>. — Die elektrolytische Reduction des m-Nitrotoluols studierte A. Rohde<sup>4)</sup> und erhielt dadurch m-Azo- und m-Hydrazotoluol; letzteres konnte in das zugehörige Benzidin umgelagert werden. Analoge Ergebnisse hatten kurz vorher K. Elbs u. O. Kopp<sup>5)</sup> mit o- und p-Nitrotoluol erhalten.

Eine zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse auf diesem Gebiete hat K. Elbs gegeben<sup>6)</sup>. Bezüglich der Darstellung von Azo- und Hydrazokörpern auf diesem Wege zieht er auf Grund der bisherigen Erfahrung folgendes Facit: 1) Nitrobenzol und seine Homologen liefern Azoverbindungen, Nitronaphtalin dagegen nicht; 2) Nitrophenole geben keine Azoverbindungen; 3) Nitroanisele und Nitrophenetole liefern Azokörper; 4) ebenso die Nitrobenzoësäuren, Nitrobenzolsulfosäuren u. s. f.; 5) von Nitraminen liefern nur das m-Nitranilin, seine Abkömmlinge und seine Homologen Azokörper, o- und p-Nitranilin dagegen Diamine; beispielsweise entsteht aus p-Nitrodiphenylamin p-Amidodiphenylamin. — Die secundären Reactionen an der Anode und Kathode „stellen uns ein neues Reductionsmittel und ein neues Oxydationsmittel zur Verfügung, dessen Wirkungen wir viel genauer

<sup>1)</sup> Joh. Möller, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 463. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 100 234 v. 4. Jan. 1898. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 100 233 v. 4. Jan. 1898. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 322. — <sup>5)</sup> Ibid. 5, 108. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 389.

regeln und dessen Leistung wir weit besser in der Hand haben, als bei irgend einem chemischen Reagens“.

W. Löb hat seine im vorigen Berichte erwähnten Ergebnisse der elektrolytischen Reduction in Gegenwart von Formaldehyd<sup>1)</sup> durch Patente schützen lassen<sup>2)</sup>.

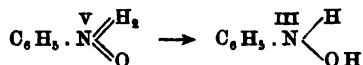
Ueber die Analyse der Anilinöle und Anilinsalze haben A. Liebmann u. A. Studer ausführliche Mittheilungen gemacht<sup>3)</sup>. Danach genügt für ersteres die Bestimmung von Wasser und Schwefel, sowie die Ermittlung der Dichte, des Siedepunktes und der Löslichkeit in Salzsäure. Die Reinheit der Salze läßt sich bis zu einem gewissen Grade schon aus der Krystallform beurtheilen. Zur quantitativen Bestimmung von Anilin, o- und p-Toluidin wird die Methode von Reinhardt empfohlen, welche darauf beruht, daß Anilin 3 Atome Brom aufnimmt, die Toluidine aber nur 2 (vgl. oben die Bestimmung von Phenol und Kresolen). — Dasselbe Princip liegt den von M. François u. G. Denigès angegebenen Methoden zu Grunde<sup>4)</sup>.

Zur Trennung isomerer Xylidine behandeln W. R. Hodgkinson u. L. Limpach<sup>5)</sup> das Handelsproduct zunächst mit Essigsäure, wodurch das m-Xylidin,  $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2 = 1:3:4$ , als Acetat ausgeschieden wird; aus dem Filtrate fällt Salzsäure das Chlorhydrat des p-Xylidins,  $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2 = 1:4:2$ . Das Filtrat von diesem wird eingedampft und giebt beim weiteren Erhitzen ein Sublimat, das Chlorhydrat der Base  $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2 = 1:3:2$ , während die Chlorhydrate der beiden o-Xylidine = 1, 2, 3 und 1, 2, 4 im Rückstande bleiben<sup>6)</sup>; sie werden in Form ihrer Formyl-derivate getrennt. — Auch M. Busch<sup>7)</sup> hat gelegentlich einer später zu erwähnenden Arbeit Mittheilungen über die Trennung der technischen Xylidine gemacht.

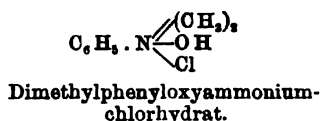
E. Bamberger u. Fr. Tschirner<sup>8)</sup> haben ihre Untersuchungen über die Oxydation des Anilins<sup>9)</sup> fortgesetzt. Wie berichtet, nahmen sie an, daß als erstes Oxydationsproduct  $\beta$ -Phenylhydroxylamin entsteht; durch eine Abänderung der Methode ist es ihnen jetzt gelungen, die Realität dieses bisher hypothetischen ersten Stadiums der Reaction experimentell zu beweisen. Sie haben aber weiter die Frage erörtert, ob nicht zunächst durch Anlagerung von Sauerstoff ein labiles Anilinoxid entsteht, welches sich aber sogleich in das tautomere  $\beta$ -Phenylhydroxylamin umlagert:

---

<sup>1)</sup> Jahrb. 8, 415 (1898). — <sup>2)</sup> D. R.-P. 99312, 100610 v. 17. Jan. 1897. — <sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 110. — <sup>4)</sup> Journ. Pharm. Chim. [6] 9, 521; 10, 63; Chem. Centralbl. 1899, 2, 154, 406. — <sup>5)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 202. — <sup>6)</sup> Vgl. Fr. Ullmann, Jahrb. 8, 417 (1898). — <sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1008 (1899). — <sup>8)</sup> Ibid. 32, 342, 1675, 1882, 1903. — <sup>9)</sup> Jahrb. 8, 416 (1898).

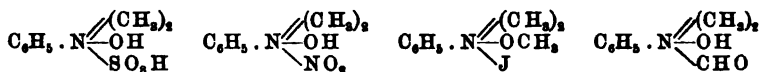


In der That gelang es ihnen, die tertiären Amine in diesem Sinne zu oxydiren, wobei eine Umlagerung im obigen Sinne ausgeschlossen ist. Als Oxydationsmittel diente Wasserstoffsuperoxyd, welches auf Dimethylanilin schon in der Kälte einwirkt, besser aber bei 60 bis 70° unter energischer Rührung. Es entsteht so das Dimethylanilinoxyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , von welchem ca. 90 Proc. der theoretischen Menge in Form seines gut krystallisirenden Pikrates isolirt werden konnten. Dieses wurde dann in das Chlorhydrat übergeführt, aus welchem durch Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt werden konnte. Dieselbe krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, sehr hygroskopischen Prismen, welche bei 152 bis 153° schmelzen und sich spielend in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, fast gar nicht in Aether und Petroläther lösen. Oberhalb des Schmelzpunktes verwandelt sie sich unter Gasentwicklung in Dimethylanilin. Ebenso wird sie durch Reductionsmittel in Dimethylanilin übergeführt. Die wässerige Lösung reagirt gegen Lackmus, Congo, Methylorange stark, gegen Curcuma schwach und gegen Phenolphthalein gar nicht alkalisch; die Base zieht nicht in bemerkbarer Weise Kohlensäure an. Sie bildet schön krystallisirte, in wässriger Lösung sauer reagirende und bitter schmeckende Salze, deren Constitution und Beziehung zur freien Base aus folgenden Formeln ersichtlich wird:



Aus Diäthylanilin, Dimethyl-p-toluidin, Dimethyl-o-toluidin wurden ähnliche Oxyde erhalten.

Wie Salzsäure, so verbindet sich auch schweflige und salpetrige Säure, Jodmethyl und Formaldehyd mit Dimethylanilinoxyd, wobei die Bildung der folgenden Additionsproducte angenommen wurde:



Sie konnten freilich in keinem Falle isolirt werden, wohl aber liefs sich auf ihre Bildung aus einer Reihe höchst merkwürdiger Umsetzungsproducte schliessen. So wurde durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Dimethylanilinoxyd erhalten: Dimethylanilin, Dimethylanilin-o- und -p-sulfosäure, nebst einer kleinen Menge Dimethylamido-o-phenol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ .

Salpetrige Säure lieferte als Hauptproducte o- und p-Nitrodimethylanilin und außerdem ein wenig p-Nitrosodimethylanilin und Tetramethylbenzidin; Jodmethyl: Dimethylanilin, Trimethylphenylammoniumjodid,  $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ , Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid,  $[C_6H_5.N(CH_3)_2O]_2J_2$ , und Formaldehyd; das Additionsproduct mit Formaldehyd zerfällt in Ameisensäure und Dimethylanilin.

Das Dimethylanilinoxyd besitzt, im Gegensatz zu seiner Stammsubstanz, nicht den Charakter einer tertiären aromatischen Base. Es läßt sich mit Diazoniumsalzen nicht zu Azofarbstoffen combiniren; ebenso wenig kann es in Farbstoffe der Indamingruppe oder in Körper vom Typus des Malachitgrüns und des Krystallvioletts übergeführt werden; auch giebt es mit Formaldehyd kein Analogon des Tetramethyldiamidodiphenylmethans. — Eher als den aromatischen Aminen ist das Dimethylanilinoxyd den aliphatischen Aminen an die Seite zu stellen; sein eigentliches Gepräge aber erhält es durch die ausgesprochene Fähigkeit zu intramolekularen Atomverschiebungen, durch welche es sich von den Fettaminen wesentlich unterscheidet.

Das oben erwähnte o-Nitrodimethylanilin wurde dann noch in o-Amidodimethylanilin,  $C_6H_4.NH_2.N(CH_3)_2$ , und weiter in das bereits von Griefs dargestellte Dimethyl-o-amidophenol,  $C_6H_4.OH.N(CH_3)_2$ , übergeführt.

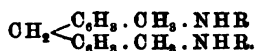
Die von den Verfassern im vorigen Jahre herbeigeführte Oxydation des Anilins zu Nitrosobenzol gelang H. Caro<sup>1)</sup> in noch glatterer Weise durch Einwirkung eines aus Kalium- oder Ammoniumpersulfat und concentrirter Schwefelsäure bestehenden Reagens auf Anilinwasser.

Zur Darstellung reiner tertiärer aromatischer Mono- und Diamine verwandelt J. Pinnow<sup>2)</sup> die primären Amine zunächst durch Erhitzen ihrer Chlorhydrate mit dem betreffenden Alkohol in die Chlorhydrate der quartären Ammoniumbasen, und spaltet aus diesen das Halogenalkyl durch Ueberhitzen mit Ammoniak ab. Die Versuche wurden angestellt mit den drei Phenyldiaminen, Benzidin, o-Amidophenol, p-Amidobenzoësäure und den Naphtylaminen.

Seit längerer Zeit ist es in technischen Kreisen bekannt, daß die alkylirten Derivate des o-Toluidins, o- $C_6H_4.CH_3.NHR$  und o- $C_6H_4.CH_3.NR_2$ , bei einer ganzen Reihe von Reactionen ein abnormes Verhalten zeigen. Die Ansichten hierüber gingen indessen vielfach aus einander<sup>3)</sup>, weshalb in diesen Berichten die

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 845. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1401 (1899). — <sup>3)</sup> A. Weinberg, ibid. 25, 1610 (1892); A. Bernthsen, Jahrb. 2, 472 (1892); E. Bamberger, ibid. 5, 436 (1895); A. Rosenstiehl, Compt. rend. 115, 180 (1892).

Frage noch nicht im Zusammenhange besprochen werden konnte. Im letzten Jahre sind von verschiedenen Seiten Beobachtungen mitgeteilt worden, welche geeignet sind, ein klareres Bild zu gewinnen. Danach kann Folgendes als feststehend angenommen werden. Monoalkyl-o-toluidin reagiert mit Aldehyden wie ein tertiäres Amin, der Aldehydrest greift nicht, wie zu erwarten, am Stickstoff an, sondern im Benzolkerne: es entstehen Derivate des Ditolylmethans, z. B.:



Die Leukobasen aus Monoalkyl-o-toluidin lassen sich ferner (im Gegensatz zu den analogen Derivaten aus Monoalkylanilin) leicht und glatt in die Carbinole, d. h. die Farbbasen der Malachitgrünreihe überführen.

Die zweifach alkylirten o-Toluidine verhalten sich dagegen wie Amine mit besetzter Parastellung: sie liefern keine Nitrosoverbindungen und keine p-Nitrokörper, condensiren sich nicht mit Aldehyden und kuppeln mit Diazoverbindungen jedenfalls nicht so leicht wie Dialkylanilin.

Die „pseudotertiäre“ Natur der secundären Basen ist, ebenso wie das negative Verhalten der tertiären, wahrscheinlich auf stereochemische Ursachen zurückzuführen; in der That fallen die Erscheinungen der zweiten Kategorie offenbar in das Gebiet der „sterischen Hinderungen“, von welchen das Estergesetz die bekanntesten Beispiele in sich schließt.

Um Beiträge zu dieser Frage zu gewinnen, haben R. Gnehm u. E. Blumer<sup>1)</sup> die alkylirten o-Toluidine zum Gegenstande einer eingehenden Studie gemacht. Sie stellten eine Reihe von Salzen, Nitrokörpern und anderen Derivaten dar. Von den Ergebnissen ist besonders bemerkenswerth, daß bei der Nitrirung des Acetmonomethyl-o-toluids, abweichend von dem entsprechenden Verhalten anderer Acetanilide, die Nitrogruppe zur Acetamidgruppe in m-Stellung tritt.

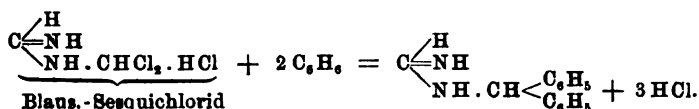
P. Friedlaender bestätigt in einer gemeinsam mit Dinesmann u. Brand publicirten Arbeit<sup>2)</sup> den Einfluß der o-ständigen Substituenten und fand, daß andere Gruppen in der o-Stellung hierin der Methylgruppe durchaus gleichen. Verfasser weist auch — ähnlich wie dies schon Weinberg gethan — auf gewisse physikalische Abnormitäten hin: die o-substituirten Monoalkylaniline sieden zwar höher, als die entsprechenden primären Basen, beim Eintritt einer zweiten Alkylgruppe tritt aber regelmäßig eine Erniedrigung des Siedepunktes ein, z. B.:

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. 304, 87. — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 19, 627.

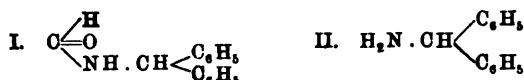
o-Toluidin,	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$	. . .	Siedep. 198°
Methyl "	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NHCH_3$	. . .	207°
Dimethyl "	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2$	. . .	183°

Alkylderivate zweifach o-substituierter Aniline zeigen ähnliche physikalische und chemische Anomalien. Von den Derivaten des o-o-Xylidins,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3 = 1:2:3$ , verhält sich das Monoalkylxylidin, trotz unbesetzter Parastellung, gegen Aldehyde und Diazokörper indifferent. — Dem gegenüber beobachtete M. Busch<sup>1)</sup>, daß bei einer Reihe von Umsetzungen derselben Base die Amidgruppe zwar träger reagiert, als in anderen Fällen, daß aber die entsprechenden Derivate, — z. B.  $C_6H_3 \cdot CH=N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ ;  $CS[NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$  u. s. f. — schließlich in normaler Weise gewonnen werden konnten.

Durch Einwirkung von Blausäuresesquichlorid,  $2 CNH \cdot 3 HCl$ , auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht nach einem den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld erteilten Patente<sup>2)</sup> ein Condensationsproduct, dessen Bildung und Constitution nach der Patentschrift folgendermaßen zu formulieren ist:



Durch stufenweise Behandlung mit Alkali geht dieser Körper in Formylbenzhydrylamin (I) und weiter in das freie, dem Benzhydrol entsprechende Benzhydrylamin (II)<sup>3)</sup> über:



Die Homologen des Benzols und die Phenoläther reagiren in analoger Weise.

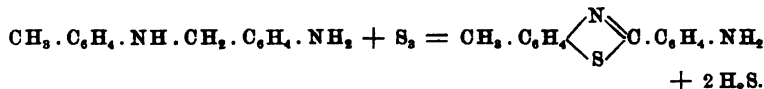
J. Wolff<sup>4)</sup> hat eine Reaction zur Erkennung von Benzin und Tolidin angegeben: sie besteht in dem Auftreten einer blauen Färbung beim Einbringen von Bleisuperoxyd oder Brom in die essigsaure Lösung. (Die Bildung eines blauen Niederschlages durch Versetzen wässriger Benzinlösungen mit Chromat- oder Ferricyanatlösung ist schon längst als empfindliche Benzinreaction bekannt. Ref.)

Eine Anzahl naphtylirter Benzidine haben V. Merz und

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1008 (1899). — <sup>2)</sup> D. R.-P. 103 858 vom 20. März 1898. — <sup>3)</sup> R. Leuckart u. E. Bach, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2128 (1886). — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 4, 263; Chem. Centralbl. 1899, 2, 569.

H. Straßer<sup>1)</sup> durch Erhitzen der Base mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthol dargestellt und beschrieben.

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. haben ihr Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin<sup>2)</sup> auf die Gewinnung der Homologen dieser Base ausgedehnt<sup>3)</sup>. Das durch Einwirkung von Formaldehyd auf p-Toluidin und Anilin entstehende Amidobenzyl-p-toluidin giebt beim Erhitzen mit Schwefel Dehydrothiotoluidin:



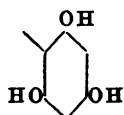
Ueber die Haltbarkeit des diazotirten p-Nitranilins machte A. Buntrock<sup>4)</sup> eingehende Mittheilungen, aus denen hervorgeht, dafs sowohl die salzsaure, als die essigsäure Lösung desselben recht beständig ist, besonders wenn sie vor der Einwirkung des Lichtes geschützt wird. Vergleiche hierzu die Angaben von Hirsch über die Beständigkeit von Diazolösungen im ersten Jahrgange dieser Zeitschrift<sup>5)</sup>. Für die Titration von Azocomponenten sind hiernach besonders die Diazoverbindungen des p-Toluidins und des p-Nitranilins geeignet. — Noch beständiger ist, wie L. Gattermann bei Gelegenheit einer gleich zu erwähnenden Arbeit mittheilte, die Diazoverbindung des o-Anisidins,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NH}_2$ , welche selbst durch Erhitzen auf  $100^\circ$  nicht zersetzt wird.

Ueber den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest hat L. Gattermann<sup>6)</sup> eine ausführliche Abhandlung publicirt und dadurch seine frühere kurze Mittheilung<sup>7)</sup> ergänzt. Eine beträchtliche Anzahl von Sulfinsäuren wurden durch die neue Methode dargestellt und vielfach durch Reduction in Thiophenole und durch Oxydation in Sulfosäuren übergeführt. So konnten besonders einige Sulfosäuren der Naphtalinreihe dargestellt werden, welche bisher nur schwierig oder gar nicht zu gewinnen waren. — Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld haben ihrerseits das frühere, den Gegenstand betreffende Patent<sup>8)</sup> durch ein Zusatzpatent ergänzt<sup>9)</sup>, nach welchem das zur Herbeiführung der Umsetzung erforderliche Kupfer durch Kupferoxydul, bzw. Kupferoxydulhydrat oder direct durch Cuprosulfid ersetzt werden kann.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 60, 159. — <sup>2)</sup> Jahrb. 6, 406 (1896). — <sup>3)</sup> D. R.-P. 104 230 v. 13. März 1898. — <sup>4)</sup> Leipz. Monatsh. f. Text.-Ind. 1898, S. 608; Chem. Centralbl. 1899, 1, 913. — <sup>5)</sup> Jahrb. 1, 420, (1891). — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1136 (1899). — <sup>7)</sup> Jahrb. 7, 399 (1897). — <sup>8)</sup> Ibid. 8, 418 (1898). — <sup>9)</sup> D. R.-P. 100 702 v. 22. Sept. 1897.

o- und p-Toluolsulfosäure lassen sich nach C. Fahlberg<sup>1)</sup> nahezu vollständig in Form ihrer Zink- oder Magnesiumsalze trennen in Folge der Schwerlöslichkeit der p-Sulfonate.

Phloroglucin kann nach L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.<sup>2)</sup> aus den mineralsauren Salzen des 1,3,5-Triamidobenzols oder der 1,2,4,6-Triamidobenzoëssäure durch Erhitzen mit Wasser auf 100° erhalten werden. Die Reaction ist auch auf die Homologen der Ausgangskörper anwendbar und führt dann zu homologen Phloroglucinen. — In Folge der Stellung seiner Hydroxylgruppen (1:3:5) könnte das bisher sehr kostspielige Phloroglucin, ähnlich dem Resorcin, als Farbstoffcomponente eine Rolle spielen und auch sonst vielfach synthetische Verwendung finden, da in ihm die für die meisten Condensationen in Betracht kommende o- und p-Stellung gegenüber den OH-Gruppen direct vorgezeichnet ist:



Das m-Amidophenol, welches im Gegensatze zu der isomeren o- und p-Verbindung noch wenig untersucht wurde, haben Richard Meyer u. W. Sundmacher<sup>3)</sup> eingehend studirt. Zur Darstellung fanden sie das von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel angegebene Verfahren<sup>4)</sup> sehr geeignet, welches in der Zerlegung der m-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) durch schmelzendes Aetznatron besteht. Voraussetzung für ein gutes Gelingen ist aber die Anwendung eines möglichst reinen Ausgangsmaterials. Man erhält so das m-Amidophenol in guter Ausbeute und kann es leicht durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser oder Toluol reinigen. Es ist im freien Zustande viel beständiger als seine Isomeren. — Verff. stellten eine Anzahl Harnstoffderivate des m-Amidophenols dar; ferner Condensationsproducte mit Aethyl-oxalat. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt, liefert es das einfachste Rhodamin (s. den Abschnitt Di- und Triphenylmethanfarbstoffe); wirkt es dagegen in heißer Toluollösung auf Phtalsäureanhydrid ein, so entsteht m-Oxyphtalanilsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Analog reagirt es mit anderen Säureanhydriden.

Wie zu erwarten, bildet das m-Amidophenol leicht Azofarbstoffe. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit, so reagirt es ungefähr wie m-Phenylendiamin. Mit p-Diazo-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 108 299 v. 11. März 1898; 108 943 v. 25. April 1895(?). —

<sup>2)</sup> D. R.-P. 102 358 v. 28. Dec. 1897; 108 683 v. 21. Mai 1898. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2112 (1899). — <sup>4)</sup> D. R.-P. 44 792 v. 18. März 1888.



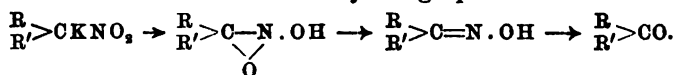
benzolsulfosäure kuppelt es sowohl in saurer als alkalischer Lösung; letztere giebt eine besonders kräftige Reaction.

Ziemlich zahlreich sind die Arbeiten über aromatische Aldehyde. Zur Darstellung derselben aus den Homologen des Benzols werden bisher in der Technik ausschliesslich die in der Seitenkette chlorirten Derivate benutzt, welche durch Oxydation mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Aldehyde übergeführt werden können. Eine directe Oxydation der Methylgruppe zur Aldehydgruppe war bisher technisch nicht möglich. Nach einem Patente der Soc. Chim. des Mines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon<sup>1)</sup> gelingt dies aber bei Anwendung von gefälltem Mangansuperoxyd in schwefelsaurer Lösung. So wurde aus Toluol direct Benzaldehyd erhalten:



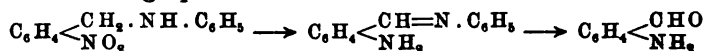
In entsprechender Weise lassen sich auch andere Aldehyde darstellen, u. a. der für die Indigosynthese wichtige o-Nitrobenzaldehyd.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Aldehyden (und Ketonen) der Methan- und Benzolreihe ist von M. Konowaloff aufgefunden worden<sup>2)</sup>. Die aliphatischen Nitroverbindungen bezw. die in der Seitenkette nitrirten Benzolhomologen werden in Form ihrer Kaliumsalze durch Zinnchlorür in rauchend salzsaurer Lösung reducirt. Die Nitroverbindung geht unter dem Einflusse der Salzsäure zunächst in die Isonitroverbindung über, welche dann zu dem Oxim reducirt wird; aus letzterem kann durch Kochen mit Säuren das Keton oder der Aldehyd abgespalten werden:



Phenylnitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$ , liefert so Benzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ ; ebenso wurden aus m- und p-Xylol, aus Mesitylen und Tertiärbutyltoluol die entsprechenden homologen Aldehyde erhalten. Diejenigen Aldehyde, deren m-Stellung besetzt ist, gehen bei der Kernnitrirung in o-Nitroaldehyde über, aus welchen mit Aceton und Alkali die Homologen des Indigos entstehen.

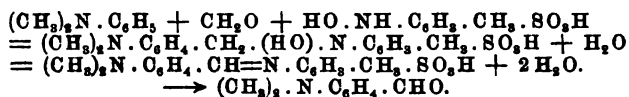
o- und p-Amidobenzaldehyd und ihre Homologen erhielten die Farbwerke, vormalig Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.<sup>3)</sup>, indem sie die o- und p-Nitrobenzylaniline in der Wärme mit Schwefelalkali behandeln, wobei zunächst die Amidobenzylidenbasen entstehen, welche leicht in den Aldehyd und das Amin gespalten werden können:



<sup>1)</sup> D. R.-P. 101 221 v. 23. Sept. 1897. — <sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 960; 31, 54; Chem. Centralbl. 1899, 1, 597, 1074. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 99 542; 100 968 v. 5. Nov. 1897.

Wird die Zerlegung der Benzylidenbasen durch Säuren bewirkt, so entstehen die Polymerisationsproducte der Amidoaldehyde; die Polymerisirung wird vermieden, wenn die Spaltung durch Kochen mit Wasser herbeigeführt wird. Es ist aber nöthig, den gebildeten Aldehyd durch Abdestilliren mit Wasserdampf oder durch Binden an Bisulfit sogleich der Einwirkung des abgespaltenen Amins zu entziehen, weil sonst eine theilweise Rückbildung der Benzylidenverbindung eintritt.

J. R. Geigy u. Co. in Basel<sup>1)</sup> haben aromatische Para-amidoaldehyde synthetisch erhalten, indem sie auf ein primäres, secundäres oder tertiäres Amin mit freier p-Stelle oder die Sulfosäure eines solchen gleichzeitig Formaldehyd und ein aromatisches Hydroxylaminderivat oder dessen Sulfosäure einwirken ließen. Es entstehen so zunächst Anhydroverbindungen der betreffenden Aldehyde, welche aber leicht in ihre Componenten gespalten werden können, z. B.:



So wurden eine ganze Reihe bisher nicht bekannter p-Amidoaldehyde dargestellt und beschrieben, wie der oben formulirte Dimethyl-p-amidobenzylaldehyd u. a. m. — Dabei ist es nicht nöthig, die aromatischen Hydroxylamine fertig gebildet anzuwenden, sondern sie können im status nascendi zur Wirkung gelangen, indem man ein Gemisch von Nitrokörper, Amin oder Formaldehyd in Gegenwart einer Säure reducirt.

L. Gattermann hat sein Verfahren zur Synthese aromatischer Oxyaldehyde<sup>2)</sup> gemeinsam mit mehreren Schülern weiter ausgearbeitet<sup>3)</sup>. In vielen Fällen konnte die Umsetzung der Blausäure und Salzsäure mit den Phenolen statt durch Aluminiumchlorid durch Chlorzink herbeigeführt werden oder es bedurfte, wie beim Resorcin, Orcin und Phloroglucin, überhaupt keines Condensationsmittels. Auch konnte das in den früheren Fällen als Lösungsmittel verwendete Benzol vortheilhaft durch Aether ersetzt werden. In mehreren Fällen gelang es schließlich, die primären Reactionsproducte, die salzsauren Aldimide, krystallisirt zu gewinnen. Bei allen diesen Synthesen tritt die Aldehydgruppe in p-Stellung zu einer Hydroxylgruppe, sofern diese frei ist. Dargestellt wurden: Resorcyaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CHO}$ ;

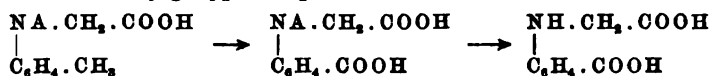
<sup>1)</sup> D. R.-P. 103 578 v. 9. Jan. 1898; 105 103 v. 29. Juli 1898; 105 105 v. 11. Dec. 1898. — <sup>2)</sup> Jahrb. 7, 402 (1897); 8, 419 (1898). — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 278, 284, 287, 289 (1899); Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 99 568 v. 10. August 1897; 101 333 v. 20. März 1898.

Orcylaldehyd,  $C_6H_2.CH_2(OH).CHO$ , Phloroglucinaldehyd, Pyrogallolaldehyd, Oxyhydrochinonaldehyd,  $C_6H_2(OH)_3.CHO$ , sowie die Aldehyde des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols,  $C_{10}H_6.OH.CHO$ . — Der Pyrogallolaldehyd wurde zur Synthese des Daphnetins benutzt; der Oxyhydrochinonaldehyd zu der des Aesculetins; schliesslich wurde mittelst des aus Oxyhydrochinontrimethyläther erhaltenen Aldehyds das Asaron synthetisch dargestellt.

Die Darstellung von m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd gelingt nicht durch directe Sulfirung des m-Oxybenzaldehyds, wohl aber, wenn man letzteren in Form seiner Benzylidenverbindung anwendet<sup>1)</sup>. Die sulfirte Benzylidenverbindung kann leicht gespalten werden. — Das Product dient zur Darstellung von Farbstoffen der Patentblaugruppe<sup>2)</sup>.

C. Fahlberg<sup>3)</sup> verwerthet die bei der Saccharinfabrikation auftretenden Sulfoderivate der Benzoëssäure, indem er sie durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf bei Gegenwart überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in Benzoëssäure überführt. Letztere wird glatt und leicht in reinem Zustande erhalten, während dem aus gechlortem Toluol dargestellten Producte gechlorte Benzoëssäuren hartnäckig anhaften.

Die für die Indigosynthese wichtige Phenylglycin-o-carbonsäure erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>4)</sup>, indem sie die Acetylverbindung des o-Tolylglycins zu Acidylphenylglycin-o-carbonsäure oxydirten, und aus dieser die Acidylgruppe abspalteten:



Ziemlich zahlreiche waren die Untersuchungen in der Naphtalinreihe. H. Tryller<sup>5)</sup> giebt an, daß Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25, welche Naphtalin an sich selbst beim Erwärmen nicht angreift, dasselbe glatt in  $\alpha$ -Nitronaphtalin überführt, wenn man gleichzeitig einen elektrischen Strom einwirken läßt (?). — E. Nägeli<sup>6)</sup> hat versucht, ob es nicht möglich ist, die Nitirungsbedingungen des Naphtalins so abzuändern, daß statt des  $\alpha$ -Nitronaphtalins die  $\beta$ -Verbindung entsteht, erhielt aber stets den  $\alpha$ -Körper.

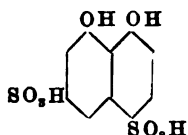
Eine größere Untersuchung über isomere Naphtalinderivate führte P. Friedlaender in Gemeinschaft mit mehreren Schülern aus<sup>7)</sup>. Durch dieselbe ist die Kenntniss dieser Verbindungen

<sup>1)</sup> Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 105 006 v. 3. April 1898. — <sup>2)</sup> Jahrb. 6, 441 (1896); 7, 427 (1897); 8, 437 (1898). — <sup>3)</sup> D. R.-P. 101682 v. 25. April 1895. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 102893 v. 17. Febr. 1898. — <sup>5)</sup> D. R.-P. 100417 v. 10. März 1897. — <sup>6)</sup> Bull. soc. chim. Paris [3] 21, 786. — <sup>7)</sup> Mitth. d. Technol. Gewerbemuseums in Wien [2] 8, 309, 312, 316, 324.

wesentlich bereichert worden; insbesondere wurden mehrere in der Patentliteratur figurierende Körper näher charakterisirt.

H. Erdmann<sup>1)</sup> stellte die 1,3,5-Naphtalintrisulfosäure dar und machte nähere Angaben über ihre Eigenschaften und ihre Salze.

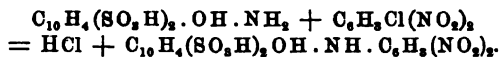
Derselbe erwähnte ferner die der 1,8-Amidonaphtolsulfosäure K<sup>2)</sup> entsprechende „Dioxy-K-säure“



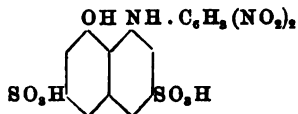
welche von der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. zur Darstellung von Azofarbstoffen — Biebricher Säureviolett — benutzt wird<sup>3)</sup>.

Ch. Rudolph<sup>4)</sup> stellte durch Einwirkung von Chlor auf verschiedene Mono- und Disulfosäuren des Naphtalins gechlorte Naphtalinsulfosäuren dar und führte sie weiter in Amido- und Oxynaphtalinsulfosäuren über.

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel<sup>5)</sup> erhielt durch Umsetzung von Aminonaphtolsulfosäuren mit nitrirten Halogenalphylderivaten eine Reihe von Nitroalphyaminonaphtolsulfosäuren, z. B.:



In diesen Verbindungen ist die Hydroxyl- und die Nitroalphyaminogruppe auf die beiden Benzolkerne des Naphtalins vertheilt, z. B.:

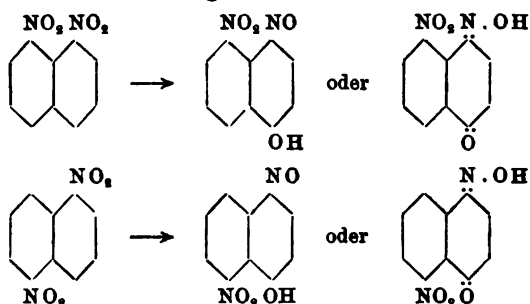


Während nun die nichtalphylierten Körper dieser Art in beiden Benzolkernen einen Diazoest aufnehmen können, hat durch den Eintritt des aromatischen Radicals in die Aminogruppe der basische Benzolkern seine Kuppelungsfähigkeit verloren, dagegen bleibt die Combinationsfähigkeit im hydroxylierten Kerne erhalten. Die neuen Derivate liefern daher, im Gegensatze zu den Aminonaphtolsulfosäuren, aus denen sie entstehen, in saurer oder alkalischer Lösung combinirt, nur eine Reihe von Azofarbstoffen, und es treten auch

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3186. — <sup>2)</sup> Jahrb. 8, 421 (1898). — <sup>3)</sup> Chem. Ind. 23, 6. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 101349 v. 2. April 1898; 103983 v. 6. Juni 1898; 104902 v. 4. Sept. 1898. — <sup>5)</sup> D. R.-P. 101286 v. 20. Juni 1897.

nur gleiche Moleküle der Tetrazoverbindungen, oder der sogenannten Zwischenprodukte und der Nitroalphylaminonaphtolsulfosäure in Reaction. — Zur Condensation verwendet wurden einerseits verschiedene Aminonaphtolmono- und -disulfosäuren; andererseits Chlor- (Brom-) dinitrobenzol, Chlornitrobenzaldehyd, Pikrylchlorid, Chlornitrobenzolsulfosäure. Die Condensationsproducte bilden in Form ihrer Natriumsalze meist rothbraune Krystallpulver; mit Tetrazodiphenyldisulfosäure gekuppelt geben sie rothbraune bis blauschwarze Farbstoffe.

Die vor einigen Jahren von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. aus 1,5- bzw. 1,8-Dinitronaphtalin durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure dargestellten, in Alkali mit gelber Farbe löslichen Körper<sup>1)</sup> sind von C. Graebe näher untersucht worden<sup>2)</sup>. Es ergab sich, daß sie dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die Ausgangskörper, also durch eine intramolekulare Umlagerung aus dieser hervorgehen. Es entstehen so das 5,1,4- und 8,1,4-Nitronitrosonaphtol bzw. die betreffenden Nitro- $\alpha$ -naphtochinonoxime. Wahrscheinlich erfolgt die Bildung durch Wanderung eines Sauerstoffatoms:

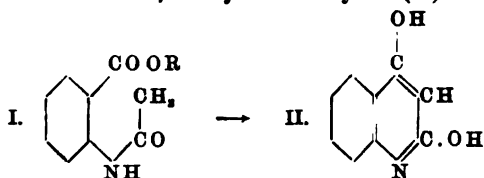


Dieselbe Umlagerung beobachtete vor einiger Zeit P. Friedlaender an der 1,3,8-Nitronaphtalindisulfosäure<sup>3)</sup>. Er hat inzwischen auch seinerseits die Beobachtungen Graebe's bestätigt, und ferner die beiden Nitronitrosonaphtole durch Ferricyankalium zu den entsprechenden Dinitronaphtolen oxydirt<sup>4)</sup>. Diese besitzen nur sehr schwachen Farbstoffcharakter, dagegen färben die aus ihnen durch Nitriren entstehenden Trinitronaphtole Wolle intensiv mit den Nüancen von Naphtolgelb. Verf. machte auch Angaben über bequemere Darstellung des 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalins<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Jahrb. 7, 406 (1897). — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2876 (1899). — <sup>3)</sup> Jahrb. 5, 419 (1895). — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3528. — <sup>5)</sup> Vergl. Jahrb. 6, 410 (1896).

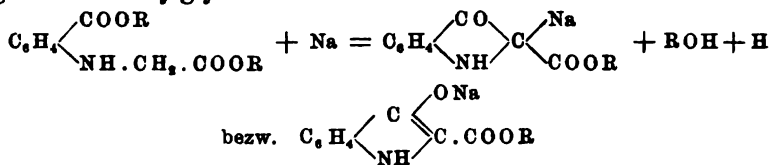
Mehrere Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinons stellte die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin<sup>1)</sup> dar, um sie zur Erzeugung von Farbstoffen durch Condensation mit Hydrazinen oder o-Diaminen etc. zu verwenden. So aus 2-Oxy- $\alpha$ -naphtochinon die 2-Oxy- $\alpha$ -naphtochinon-3-sulfosäure,  $C_{10}H_4O_2 \cdot SO_3H \cdot OH$ ; aus  $\beta$ -Naphtochinon-4-sulfosäure ein Nitrooxy- $\alpha$ -naphtochinon,  $C_{10}H_4O_2 \cdot NO_2 \cdot OH$  und das 2-Oxy- $\beta$ -naphtochinon,  $C_{10}H_3O_2 \cdot OH$ .

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M.<sup>2)</sup> erhielten durch Erhitzen von Acetantranilsäureester (I) in Toluol mit fein zertheiltem Natrium einen weißen pulverigen Körper, der sich weiter in  $\gamma$ -Oxycarbo-styryl (II) überführen läßt:



Analog entsteht aus Acetamidoisophtalsäureester  $\gamma$ -Oxycarbo-styrylcarbonsäureester. Die Producte dieser Ringschließung sind von Interesse wegen ihrer Beziehungen zum Isatin und können daher für die Synthese der Indigofarbstoffe in Betracht kommen.

Dem gleichen Zwecke dient ein Patent derselben Firma, betreffend die Darstellung von Indoxylcarbonsäureestern<sup>3)</sup>. Man läßt metallisches Natrium oder Natriumalkoholat auf die in Benzol gelösten Phenylglycin-o-carbonsäureester einwirken:



## Die Farbstoffe.

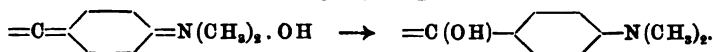
### Allgemeines.

Literatur. Dem zweiten Bande von Heumann-Friedlaender's Anilinfarben, über dessen Erscheinen im vorigen Jahre berichtet werden konnte<sup>4)</sup>, ist rasch als weitere Fortsetzung die

<sup>1)</sup> D. R.-P. 99759, 100611, 100703 v. 12. Nov. 1897. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 102894 v. 29. Juli 1898. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 105495 v. 24. Dec. 1897. — <sup>4)</sup> Jahrb. 8, 422 (1898).

erste Hälfte des dritten Bandes gefolgt. Dieselbe enthält auf 800 Seiten die chronologisch geordneten, auf die Erzeugung von Azofarbstoffen ertheilten Patente; in der zweiten Hälfte soll dann die Patentliteratur bis zum neuesten Datum fortgeführt werden, sowie weitergehende wissenschaftliche und technische Erörterungen, nebst specieller Beschreibung der einzelnen Farbstoffe folgen. — H. Rupe hat eine Chemie der natürlichen Farbstoffe herausgegeben, welche angesichts der bedeutenden Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete einem unzweifelhaften Bedürfnisse entspricht. Das 332 Seiten starke Werk ist, ebenso wie das vorige, im Vieweg'schen Verlage erschienen, und bildet zugleich einen Theil von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. — J. Formánek hat in einem größeren Werke (Berlin, Jul. Springer's Verlag) versucht, die wichtigsten organischen Farbstoffe so scharf spectralanalytisch zu charakterisiren, daß es möglich sein soll, sie auf diesem Wege sicher nachzuweisen. Zu diesem Behufe sind die Farbstoffe nach ihrem spectroscopischen Verhalten in Gruppen getheilt und dann die Spectren jedes einzelnen genau beschrieben. Die Ergebnisse der spectroscopischen Messungen sind ziffernmäßig in Tabellen, und dann graphisch in einer großen Anzahl von Tafeln niedergelegt. In dem allgemeinen Theile ist die angewandte Methode eingehend dargelegt.

In einem auf der Naturforscherversammlung in München gehaltenen Vortrage über die Umwandlungen der Ammoniumhydrate<sup>1)</sup> besprach A. Hantzsch u. A. die Natur der freien Farbbasen. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrates von Hexamethyl-p-Rosanilin (Krystallviolett) Aetznatron, so entsteht anfangs eine äußerst stark alkalische elektrolytisch dissociirte Lösung; sie enthält die Ammoniumbase des Hexamethylvioletts, welche sich erst allmähig zu dem Carbinol isomerisirt. Hantzsch formulirt den Vorgang folgendermaßen:

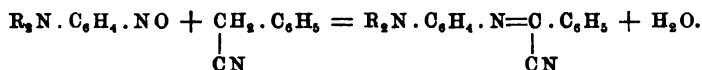


Er läßt sich an der Base des Krystallvioletts besonders gut beobachten; die grünen Ammoniumbasen der tetraalkylirten Diamidotriphenylmethanreihe sind dagegen nur vorübergehend nachzuweisen. — Aehnlich verhält sich das Auraminchlorhydrat gegen Natron. — Von den meisten Azinfarbstoffen deriviren beständige, sich nicht ionisirende echte Ammoniumbasen, z. B. vom Safranin und vom Methylenblau; das Flavindulin<sup>2)</sup> ist dagegen sicher eine „Pseudobase“.

Intensiv gefärbte, meist sehr schön krystallisirende Körper

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 23, 846. — <sup>2)</sup> Jahrb. 5, 497 (1895); 8, 462 (1898).

erhielten P. Ehrlich und Fr. Sachs<sup>1)</sup> durch Condensation aromatischer Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten, z. B. aus Nitrosodimethylanilin und Benzyleyanid:

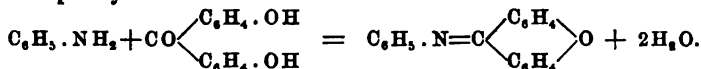


Der Körper bildet centimeterlange, bläulich schimmernde, orange-rothe Nadeln; ähnliche Verbindungen wurden durch Condensation von Benzyleyanid und von p-Nitrobenzyleyanid mit Nitrosodiäthylanilin erhalten. Die Reaction, welche an die Bildung von Azokörpern aus Nitrosobenzol und primären Aminen erinnert<sup>2)</sup>, ist übrigens einer Ausdehnung auf sehr verschiedenartige Körperklassen fähig, worüber aber erst nähere Mittheilungen abzuwarten sind. — Auf die chromophore Natur der den neuen Verbindungen nahe-stehenden Benzylidenkörper hat kürzlich R. Möhlau hingewiesen<sup>3)</sup>.

Den vor einigen Jahren von L. Gattermann entdeckten gefärbten Thioketonen<sup>4)</sup> haben sich einige weitere Schwefelverbindungen von starkem Färbevermögen angereicht. C. Graebe, welcher schon früher auf synthetischem Wege das Thioxanthon (I) erhalten hatte<sup>5)</sup>, stellte nun auch das isomere Xanthion (II) dar<sup>6)</sup>:

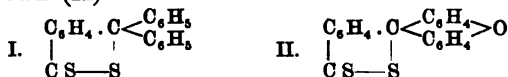


Er erhielt durch Einwirkung von Anilin auf 2,2-Dioxybenzophenon Xanthophenylimin:



Der Anilinrest wird aus dieser Verbindung durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung eliminirt, bezw. durch Schwefel ersetzt.

Richard Meyer<sup>7)</sup> erhielt denselben Körper durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Xanthon; in gleicher Weise aus Diphenylphtalid und Fluoran: Dithiodiphenylphtalid (I) und Dithiofluoran (II):



Während Thioxanthon gelb gefärbt ist, bildet das isomere Xanthion lange, im auffallenden Lichte stahlblaue, im durchfallenden

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2341 (1899). — <sup>2)</sup> Jahrb. 5, 426 u. 431 (1895). — <sup>3)</sup> Ibid. 8, 424 (1898). — <sup>4)</sup> Ibid. 5, 427 (1895). — <sup>5)</sup> Liebig's Ann. d. Chemie 263, 1 (1891). — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1678 u. 1688 (1899). — <sup>7)</sup> Mitgetheilt auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in München; Chem.-Ztg. 23, 843.



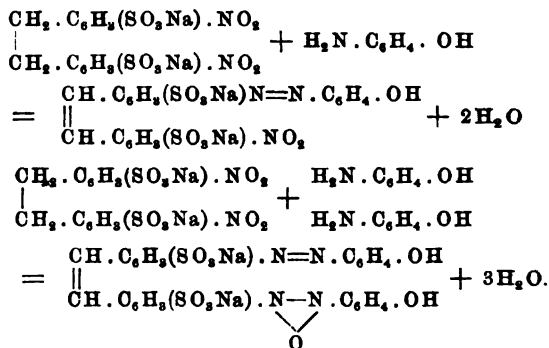
tief granatrothe Nadeln; beide lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz. Dithiodiphenylphtalid krystallisirt in ziegelrothen, Dithiofluoran in purpurrothen Nadeln: die Schwefelsäurelösung beider fluorescirt nicht.

Diese Thatfachen zeigen von Neuem, wie sehr die Thioketongruppe als Chromophor der Ketongruppe überlegen ist. Dasselbe erweist sich beim Eintritt von Schwefel an Stelle des Sauerstoffs in den Lactonring; während dieselbe Substitution im Pyronringe, wie die Vergleichung des Thioxanthons mit dem Xanthon lehrt, nur von geringem Einflusse auf die Farbe ist.

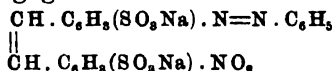
E. Blumer und G. Kölle machten Mittheilungen über Reactionen von neueren künstlichen Farbstoffen in Lösung und auf der Faser<sup>1)</sup>.

### Azoxyfarbstoffe.

Gelbe bis rothgelbe, auf Baumwolle, Wolle und Seide direct ziehende Stilbenfarbstoffe erhielten J. R. Geigy u. Co. in Basel<sup>2)</sup> durch Condensation von 1 Mol. p-Dinitrodibenzylsulfosäure mit 1 oder 2 Mol. eines p-Diamins oder p-Amidophenols und ähnlicher Verbindungen, wie p-Amidosalicylsäure in Gegenwart von Alkali, z. B.:



Auch mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure erfolgt Condensation, aber vorzugsweise im Verhältniß gleicher Moleküle. Mit Monaminen entstehen grünstichig gelbe Baumwollfarbstoffe, wie



Die Constitution dieser Körper ist indessen nicht als festgestellt zu betrachten.

<sup>1)</sup> Lehne's Färberztg. 1899, S. 240, 258, 273, 288, 306, 326, 346, 364. —  
<sup>2)</sup> D. R.-P. 100613 vom 18. Juli 1897; 101760 vom 24. Aug. 1898; 105057 vom 19. Nov. 1897.

## Azofarbstoffe.

Die Frage, ob die Oxyazokörper als wahre Azoverbindungen (I) oder als Hydrazone (II)



aufzufassen sind<sup>1)</sup>, wurde nach mehrjähriger Unterbrechung im abgelaufenen Jahre von verschiedenen Seiten wieder discutirt. Die vorgetragenen Ansichten können hier nur andeutungsweise wiedergegeben werden.

A. Hantzsch<sup>2)</sup> kam auf Grund einer, gemeinsam mit R. C. Farmer durchgeführten Untersuchung zu dem Schlusse, daß alle sogenannten Oxyazokörper, sowohl die der o-, als die der p-Reihe, im freien Zustande Hydrazone sind; sie seien aber Pseudo-säuren, d. h. ihre Salze sind echte Oxyazobenzole von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa}$ . Folgendes sind die Hauptgründe für diese Auffassung. Das sogenannte freie Oxyazobenzol ist indifferent gegen Indicatoren und ist ein Nichtelektrolyt; es bildet auch bei Ausschluss ionisirend wirkender Lösungsmittel kein Ammoniumsalz. Wäre die Verbindung wirklich Oxyazobenzol, so müßte sie bei dem stark negativen Charakter der Azogruppe sicher stärker als Phenol sein. — Umgekehrt entspricht das Natriumsalz in jeder Weise einem negativ substituirten Phenolsalz; es ist zwar von alkalischer Reaction und etwas hydrolysirt, aber doch außerordentlich viel weniger als Natriumphenolat. — Der Uebergang der Hydrazonin die Phenolform bei der Salzbildung wird durch die Annahme intermediärer Hydratbildung zu erklären gesucht.

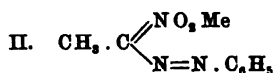
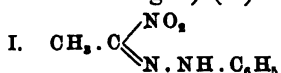
W. Mc. Pherson<sup>3)</sup> dagegen erblickt in der Vergleichung der alkylirten und acylirten Phenylhydrazone verschiedener Chinone aus der o- und p-Reihe mit den freien Oxyazoverbindungen und deren Alkyl- und Acylderivaten ein Argument für die Ansicht, daß alle p-Oxyazokörper, deren Salze, Alkyl- und Acylderivate wahre Azoverbindungen sind; in der o-Reihe betrachtet er die freien Oxyazokörper und ihre Acylderivate als Hydrazone, die Alkylderivate dagegen als Azoverbindungen.

J. T. Hewitt<sup>4)</sup> kommt bezüglich des Oxyazobenzols zu demselben Schlusse. Er erhielt durch Nitrirung mit verdünnter Salpetersäure daraus Benzolazo-o-nitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ . In Rücksicht auf die leichte Nitirbarkeit der Phenole erblickt er hierin eine Stütze der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Verfasser beschreibt auch eine Anzahl von Salzen und anderen Derivaten des Benzolazo-o-nitrophenols.

<sup>1)</sup> Vergl. Jahrb. 6, 422 (1896). — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3089 (1899). — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 364. — <sup>4)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 299; Journ. Chem. Soc. London 77, 99.

Zu direct entgegengesetzten Resultaten gelangte H. E. Armstrong<sup>1)</sup> bei der Bromirung des Oxyazobenzols. Das Brom trat in den sauerstofffreien Benzolkern, woraus Verfasser — in Uebereinstimmung mit den von Hantzsch vertretenen Ansichten — auf die Nichtphenolnatur des Oxyazobenzols schloß.

Auch die Natur der fettaromatischen Azokörper war Gegenstand der Erörterung. Dieselben werden jetzt ziemlich allgemein als Hydrazone aufgefaßt. E. Bamberger<sup>2)</sup> untersuchte die Frage hinsichtlich der sogenannten Nitroazoparaffine, und kommt für diese zu ähnlichen Ergebnissen wie Hantzsch für die rein aromatischen Oxyazokörper: danach sind auch hier die freien Farbstoffe Hydrazone (I), ihre Salze aber wahre Azokörper (und Isonitrosoverbindungen) (II):



C. Bülow<sup>3)</sup> bricht andererseits eine Lanze für die Azoformel des Benzolazoacetessigesters.

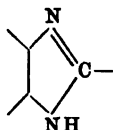
Von verschiedenen Seiten wurden Untersuchungen angestellt über den Einfluß substituierender Gruppen auf die Farbe der Azokörper. Ch. Gafsmann und R. Bernard<sup>4)</sup> fanden, daß das aus p-Nitrodiazobenzol und  $\beta$ -Naphtol entstehende Roth durch Eintritt von Methyl in o-Stellung zur Azogruppe gelber wird, während die Methoxylgruppe in derselben Stellung die Farbe nach Blau zieht. — Fr. Reverdin und Fr. Düring<sup>5)</sup> stellten eine Reihe Chlor-, Brom- und Nitrophenetidine dar und benutzten sie zur Erzeugung von Azofarbstoffen. Unter den zahlreichen Einzelergebnissen sei hier angeführt, daß bei den Combinationen der Diazokörper mit  $\beta$ -Naphtol die Einführung des Chloratoms die sonst durch die Amidogruppe bestimmte Nüance modificirt, und dies anscheinend um so stärker, je mehr es in deren Nachbarschaft steht.

Die Untersuchungen über die bei der Reduction von Azokörpern stattfindenden Vorgänge, welche von P. Jacobson seit einer Reihe von Jahren in so umfassender und erfolgreicher Weise durchgeführt wurden<sup>6)</sup>, sind von ihm neuerdings besonders auf die p-substituirten Verbindungen ausgedehnt worden, welche sich ohne Weiteres nicht glatt in Benzidine überführen lassen<sup>7)</sup>. In diesem Falle kann entweder unter Abspaltung des Substituenten doch ein Benzidin entstehen; oder es entsteht durch einfache Umlagerung

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 243. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2626 (1898). — <sup>3)</sup> Ibid. 32, 197 (1899); vergl. auch C. Bülow, ibid. 32, 2637 (1899). — <sup>4)</sup> Mon. scient. (4) 13, I, 406. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 152 (1899). — <sup>6)</sup> Jahrb. 2, 432 ff.; 3, 433 ff.; 4, 504; 5, 439 f. — <sup>7)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 303, 290.

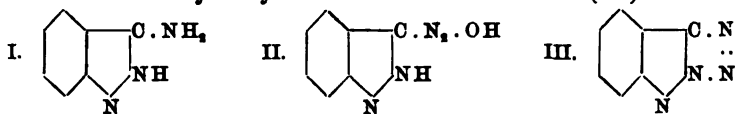
ein o-Semidin, ein p-Semidin oder eine Diphenylbase (Diphenylin). Diese vier Umlagerungen können sämtlich neben einander verlaufen; oder es kann ein bestimmter Proceß derart die Oberhand gewinnen, daß die übrigen zur Nebenreaction herabgedrückt werden, oder auch gänzlich fortfallen. Ein Eingehen auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen Arbeit ist leider an dieser Stelle nicht möglich.

J. Pinnow und F. Wiskott<sup>1)</sup> stellten eine Anzahl von Benzimidazolazofarbstoffen dar, um den Einfluß der Constitution auf ihre Verwandtschaft zur Pflanzenfaser zu prüfen. Der Complex

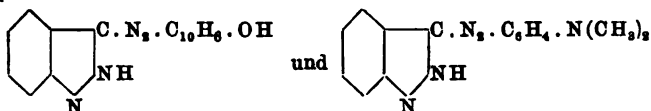


ertheilt bekanntlich den Azofarbstoffen, in denen er enthalten ist, ähnliche substantive Eigenschaften wie der Thiazolring<sup>2)</sup>. Die Verfasser wurden nun durch ihre Untersuchungen zu folgenden Schlüssen geführt: Die Verwandtschaft der Farbstoffe zur Pflanzenfaser steigt mit der Anzahl der Azogruppen. Die im Benzimidazolring haftende Azogruppe erweist sich wirksamer als die in einem anderen Theile des Moleküls haftende; erstere erzeugt Farbstoffe mit ins Braune gehender Nüance, letztere mehr gelb- oder rothbraune Färbungen.

Eine neue Klasse von Azokörpern erhielt E. Bamberger<sup>3)</sup> durch Kuppelung der kürzlich von ihm entdeckten Diazoverbindungen des Amidindazols<sup>4)</sup> mit den üblichen Azocomponenten. Das Iz-Amidindazol<sup>5)</sup> (I) geht durch salpetrige Säure in Indazoldiazohydroxyd (II) über, welches durch Wasserabspaltung Anhydroindazoldiazohydroxyd oder Indazotriazolen (III) bildet:



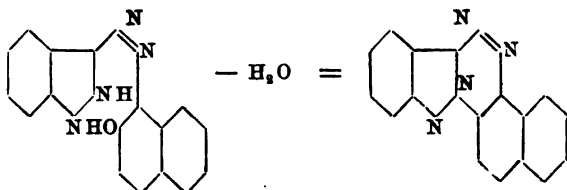
Letzteres giebt mit  $\beta$ -Naphtol bezw. Dimethylanilin die Combinationen



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 898 (1899). — <sup>2)</sup> Vergl. Jahrb. 3, 436, 447 (1893); 5, 429 (1895); 6, 419, 432 (1896); 7, 421 (1898); 8, 424, 428, 430 (1898). — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1773 (1899). — <sup>4)</sup> Vergl. Kap.: Organ. Chem. — <sup>5)</sup> Die Bezeichnung Iz soll andeuten, daß die Amidgruppe im Imidazolring steht.

Beide Farbstoffe entstehen sofort krystallisirt und analysenrein. Das Indazolylazo- $\beta$ -Naphthol bildet rothe, seidenglänzende Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe lösen; es ist „stärker sauer, als man von einem  $\beta$ -Naphtholfarbstoff erwarten sollte“, da es sich in 6 bis 7 proc. Natronlauge glatt auflöst. Indazolylazodimethylanilin scheidet sich aus Alkohol in dunkelgelben, diamantglänzenden, violetteleuchtenden Nadeln ab; sein Chlorhydrat bildet schwerlösliche, dunkel stahlblaue, metallisch glänzende Nadeln, welche sich in heißer Salzsäure mit intensiv violetter Farbe lösen.

Der  $\beta$ -Naphtholfarbstoff erleidet beim Erhitzen mit einer Reihe von Lösungsmitteln eine sehr merkwürdige Anhydrisirung:

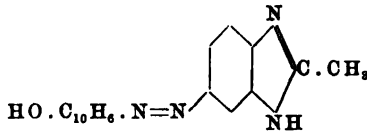


Das Indazolylazo- $\beta$ -naphtholanhydrid bildet goldgelbe Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösen. Der Körper ist sehr beständig, noch weit oberhalb seines hochgelegenen Schmelzpunktes stabil, mit ganz schwach basischen Eigenschaften ausgestattet, und im Gegensatz zu seiner Stammsubstanz in Benzol, Toluol, Xylol mit gelbgrüner Fluorescenz löslich. — Das homologe Dimethylindazolylazo- $\beta$ -naphthol bildet gleichfalls ein Anhydrid, während einige Versuche, Benzolazo- $\beta$ -naphthol zu einem entsprechenden Ringsystem zu anhydrisiren, resultatlos verliefen.

C. Bülow und H. Wolfs<sup>1)</sup> haben einige neue gemischte Disazofarbstoffe des Dimethyl-m-amidophenols dargestellt, besonders in Rücksicht auf die dabei vorkommenden Isomeren<sup>2)</sup>. Diejenigen Combinationen, welche einen Diazobenzol- und einen  $\alpha$ -Diazonaphtalinrest enthalten, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure meist mit grüner Farbe, die Combinationen des  $\beta$ -Diazonaphtalins mit violetter.

R. Nietzki erhielt ein Patent auf die Darstellung basischer Azofarbstoffe aus Aethenylamidinen der Benzolreihe<sup>3)</sup>. Die Anhydrobasen des asymmetrischen Triamidobenzols und Triamidotoluols geben in Form ihrer Diazoverbindungen mit  $\beta$ -Naphthol scharlachrothe Combinationen:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2775 (1899). — <sup>2)</sup> Jahrb. 8, 2775 (1898). — <sup>3)</sup> D. R.-P. 100880 v. 17. December 1897; vergl. oben S. 391, Pinnow und Wiskott.



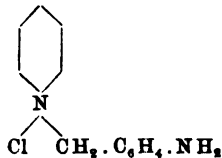
Sie bilden in Wasser leicht lösliche Salze und lassen sich auf Tanninbeize drucken und färben. Hier überwiegt der basische Charakter der Amidgruppe also bedeutend den schwach sauren des  $\beta$ -Naphtolrestes: vermuthlich ist dieser auch in der neutralen Chinonhydrazonform gebunden.

Durch Combination der unter bestimmten Bedingungen darstellbaren „Diazoazoverbindungen“ von m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin mit Amidonaphtolsulfosäure Gerhielt W. Epstein<sup>1)</sup> gelbbraune Farbstoffe für Wolle und Halbwolle, welche auf der Faser diazotirt und mit  $\beta$ -Naphtol oder m-Phenylendiamin entwickelt noch an Kraft gewinnen. Bezüglich der Darstellung der erforderlichen „Diazoazoverbindungen“ mufs auf die Patentbeschreibung verwiesen werden.

Auch im verflossenen Jahre wurden wieder Patente auf die Darstellung basischer Disazofarbstoffe für Halbwolle — „Janusfarben“ — mittelst Amidoammoniumbasen ertheilt<sup>2)</sup>. Angeführt sei aus denselben, dafs als Componenten Phenylmethylpyrazolon und Acetessiganilid nebst Homologen verwendet werden. — Aehnlich diesen färben Producte, welche aus Amidobenzylaminen hergestellt werden, die pflanzliche und thierische Faser in saurem Bade gleichmäfsig an<sup>3)</sup>. Die Combination aus diazotirtem p-Amidobenzylamin und m-Toluidin nochmals diazotirt und mit  $\beta$ -Naphtol combinirt (I), färbt Halbwolle roth; diejenige aus p-Amidobenzylamin mit Benzolazoresorcin (II) bräunlich gelb; die aus o-Amidobenzyläthylamin, m-Toluidin und Phenylmethylpyrazolon (III) gelb, u. s. f.:

- I.  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ ;
- II.  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ;
- III.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Ferner wurden Combinationen mittelst Amidobenzylpyridinchlorid:

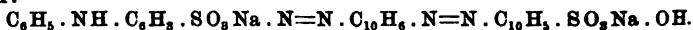


<sup>1)</sup> D. R.-P. 103660, 103685 v. 29. Jan. 1898. — <sup>2)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M., D. R.-P. 100420 vom 31. Jan. 1897; 105319 v. 12. Dec. 1897; vergl. Jahrb. 7, 424 (1897); 8, 430 (1898). — <sup>3)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M., D. R.-P. 99127 v. 3. Sept. 1896.

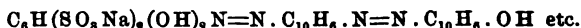
erzeugt, z. B.  $C_5H_5NCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_{10}H_6 \cdot N=N \cdot C_6H_5(NH_2)_2$ , welche als Tanninfarbstoffe verwendet werden sollen, und gemischte Gewebe gleichmäßig anfärben<sup>1)</sup>.

Neu ist auch die Anwendung der Perichlornaphtol-3,6-disulfosäure zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe<sup>2)</sup>, z. B. die Combination aus p-Diazosulfanilsäure,  $\alpha$ -Naphtylamin und der genannten Sulfosäure,  $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_{10}H_6 \cdot N=N \cdot C_{10}H_7(SO_3Na)_2 \cdot Cl \cdot OH$ , welche Wolle intensiv schwarz färbt. Im Allgemeinen wird die relativ blaustichige Nüance dieser Glieder der Naphtolschwarzgruppe hervorgehoben.

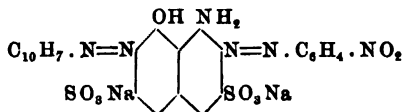
Schwarze secundäre Disazofarbstoffe erhielt auch die Actien-ges. f. Anilinfabr. in Berlin<sup>3)</sup> mittelst der Sulfosäuren des Amidodiphenylamins und seiner Homologen. Diese werden diazotirt und mit  $\alpha$ -Naphtylamin combinirt. Nach 24stündigem Rühren hat sich ein indigblauer Farbstoff gebildet, welcher nochmals diazotirt und z. B. mit 1,4-Naphtolsulfosäure gekuppelt wird:



Wie diese, so enthalten auch eine Reihe von Farbstoffen  $\alpha$ -Naphtylamin in Mittelstellung, welche die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.<sup>4)</sup> mittelst Amidoresorcin-disulfosäure darstellte. Diese giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure eine rothgelbe, krystallinische Diazoverbindung von auffallender Beständigkeit<sup>5)</sup>. Sie läßt sich mit gewissen Azocomponenten bei erhöhter Temperatur (50 bis 100°) und bei länger fortgesetzter Einwirkung zu Farbstoffen vereinigen. So entstehen aus Amidoresorcindisulfosäure,  $\alpha$ -Naphtylamin, nochmaliges Diazotiren und Kuppeln mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren violette bis blaue und blauschwarze Wollfarbstoffe:

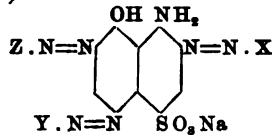


Hierher gehört auch das Säureschwarzblau N von Kalle u. Co. aus 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure H, combinirt einerseits mit Diazo-p-Nitranilin, andererseits mit  $\alpha$ -Diazonaphtalin<sup>6)</sup>:

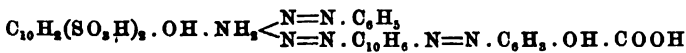


<sup>1)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 105202 v. 18. Febr. 1898. — <sup>2)</sup> L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.-P. 99227 v. 10. Nov. 1894. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 101274 v. 24. Jan. 1897. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 104498 vom 5. August 1898. — <sup>5)</sup> Sie wurde früher für einen Azofarbstoff gehalten (F. Ulzer, Monatsh. f. Chem. 9, 1130 f., 1888). — <sup>6)</sup> Ch. Gafsmann, Mon. scient. 4 [13], II, 493.

Verwandt mit diesem sind die Trisazofarbstoffe, welche die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin aus der 1,8-Amidonaphtol-4-sulfosäure erhielt<sup>1)</sup>:

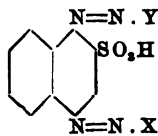


Das Chrompatentgrün von Kalle u. Co. ist nach H. Erdmann<sup>2)</sup> eine Combination der im vorigen Berichte<sup>3)</sup> erwähnten 1,8-Amidonaphtoldisulfosäure K:



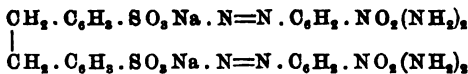
Von Azofarbstoffen der Diamingruppe sind die folgenden zu erwähnen.

Levinstein Limited, Crumpsall Vall Chemical Works in Manchester<sup>4)</sup> haben gefunden, daß die 1,4-Naphtylendiamin-2-sulfosäure selbst durch überschüssige salpetrige Säure nicht in eine Tetrazo-, sondern nur in eine Diazoverbindung übergeführt wird; es lassen sich daher Disazofarbstoffe aus ihr nur in zwei auf einander folgenden Operationen gewinnen:



Ihre Färbungen variiren, je nach den gewählten Componenten, von Gelb über Blau bis Tiefschwarz.

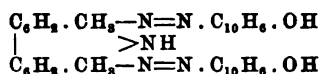
Die Tetrazoverbindung der p-Diamidodibenzylidisulfosäure vereinigt sich mit 2 Mol. Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluyldiamin zu rein gelben substantiven Bauwollfarbstoffen<sup>5)</sup>:



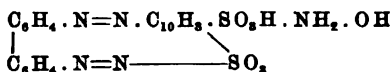
Einen tief violettschwarzen Azofarbstoff erzeugt man nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.<sup>6)</sup> auf der Faser durch Combination von Tetrazodimethylcarbazol<sup>7)</sup> mit  $\beta$ -Naphtol:

<sup>1)</sup> D. R.-P. 103 926 v. 14. Febr. 1895. — <sup>2)</sup> Lehne's Färberztg. 1899, S. 358; Chem. Ind. 23, 7. — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 421 (1898). — <sup>4)</sup> D. R.-P. 102 160 v. 20. Mai 1896. — <sup>5)</sup> Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 101 861 v. 22. Jan. 1898. — <sup>6)</sup> D. R.-P. 103 723 v. 19. März 1898. — <sup>7)</sup> Jahrb. 1, 425 (1891).

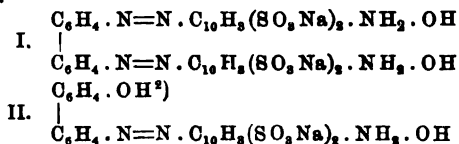




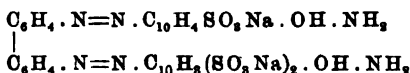
Durch Einwirkung von Alkali auf das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure H entstehende Zwischenproduct, vermuthlich:



entsteht ein blauer substantiver Azofarbstoff, welcher besonders bei der Nachbehandlung mit Chromchlorid sehr echte Färbungen giebt. Ueber seine Constitution werden in der Patentschrift nur Vermuthungen ausgesprochen; doch ist er von Diaminblau (I) wie von der Combination aus p-Oxy-p-amidodiphenyl und H-Säure (II) verschieden<sup>1)</sup>:

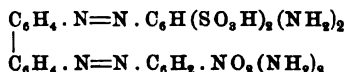


Hier seien auch zwei isomere Baumwollfarbstoffe erwähnt:



welche von der Firma L. Cassella u. Co. und Kalle u. Co. unter dem Namen Diaminschwarz BH bezw. Naphtamindiazotirschwarz in den Handel gebracht werden, und besonders zur Nachdiazotirung und Entwicklung auf der Faser geeignet sind. Ersterer ist die Combination Benzidin-γ-Säure-H-Säure; der zweite enthält statt der H-Säure die isomere K-Säure<sup>3)</sup>.

Gelbrothe substantive Baumwollazofarbstoffe erhielt die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.<sup>4)</sup> durch Combination einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. m-Phenylendiamin-disulfosäure und 1 Mol. Nitro-m-phenylen- oder toluylendiamin, z. B.:

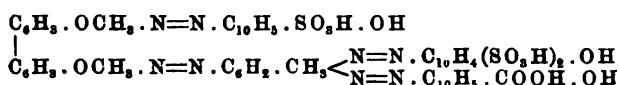


Zur Erzeugung von Azofarbstoffen wird neuerdings auch das Nitrobenzidin<sup>5)</sup> benutzt; H. Erdmann<sup>6)</sup> vermuthet in dem

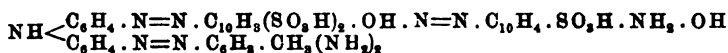
<sup>1)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 102 898 v. 7. Juli 1896. — <sup>2)</sup> Vergl. Jahrb. 1, 429 (1891); 2, 443 (1892). — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 421 (1898). — <sup>4)</sup> D. R.-P. 105 349 v. 10. Aug. 1898. — <sup>5)</sup> E. Täuber, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 795 (1890). — <sup>6)</sup> Chem. Ind. 23, 8.

Salicinroth G der Firma Kalle u. Co. die Combination desselben mit Salicylsäure und  $\beta$ -Naphthol.

Vor einiger Zeit wurde dem Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. P. Remy in Mannheim, die Darstellung von Polyazofarbstoffen geschützt, welche durch Combination von 1 Mol. Tetrazoverbindung mit einer Amido- oder Phenolsulfosäure und mit einer m-Phenylen-oxaminsäure, weitere Diazotirung und Combination und schließliche Abspaltung des Oxalsäurerestes entstehen<sup>1)</sup>. Neuerdings hat die Firma das Verfahren dahin erweitert, daß eine Amidogruppe der Farbstoffe diazotirt und nochmals gekuppelt wird, wodurch Tetrakisazofarbstoffe entstehen<sup>2)</sup>, z. B.:



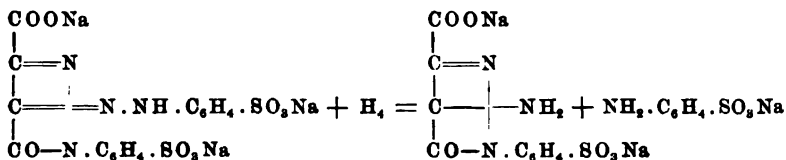
L. Cassella u. Co.<sup>3)</sup> stellten Polyazofarbstoffe dar mittelst der Tetrazoverbindung des p-Diamidodiphenylamins, z. B.:



Die Producte färben ungebeizte Baumwolle schwarz, sind säurebeständig und lassen sich durch Nachchromiren noch besser fixiren.

### Hydrazonfarbstoffe.

R. Anschütz<sup>4)</sup> hat eine zweite Abhandlung über die Constitution der Tartrazine<sup>5)</sup> veröffentlicht, in welcher er zunächst darauf hinweist, daß W. Wislicenus und A. Jensen schon 1892 den Oxalessigester durch successive Einwirkung von Diazobenzolchlorid und Phenylhydrazin in das Osazon des Dioxobernsteinsäureesters und dieses durch Kochen mit Eisessig in den Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäureester übergeführt haben<sup>6)</sup>. Verfasser spaltete das Tartrazin durch Reduction in Sulfanilsäure und „Aminotartrazinogensäure“:

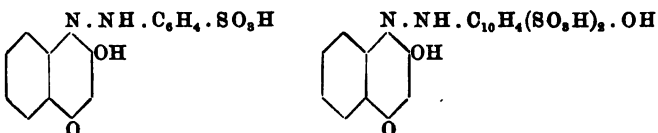


<sup>1)</sup> Jahrb. 6, 433 (1896). — <sup>2)</sup> D. R.-P. 99126 v. 4. Oct. 1895. —

<sup>3)</sup> D. R.-P. 105201 v. 15. Jan. 1895. — <sup>4)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 306, 1 (1899). — <sup>5)</sup> Vergl. Jahrb. 6, 436 (1896). — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3448 (1892); vergl. Jahrb. 8, 434 (1898).

Dafs der in den Hydrazonen enthaltenen Gruppe  $-\text{CH}=\text{N}-$  schwach chromophore Eigenschaften zukommen, wurde bereits im vorigen Jahre von R. Möhlau hervorgehoben<sup>1)</sup>. Vor Kurzem haben nun E. Nölting und Hanzlik gefunden (noch nicht publicirt), dafs Körper von starker Färbung entstehen, welche Wolle und Seide in saurem Bade anfärben, wenn man in die Hydrazone eine Nitrogruppe einführt, sei es in den Aldehyd- oder in den Hydrazinrest. H. Labhardt und K. v. Zembrzinski<sup>2)</sup> haben die Kenntnifs dieser Gruppe von Farbstoffen durch Darstellung einer Anzahl von Derivaten secundärer Hydrazone erweitert, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , u. s. f.

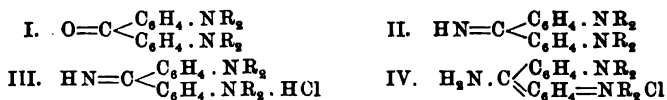
Gelbe und gelbrothe Farbstoffe erhielt die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure oder des Hydrazins der Amidonaphtoldisulfosäure H auf 2-Oxy-1,4-Naphtochinonsulfosäure. Abgesehen von der Stellung der Sulfogruppe im Naphtochinonreste müssen diesen Körpern folgende Formeln zukommen:



Uebrigens ist auch unentschieden, welches der beiden Chinonsauerstoffatome durch den Hydrazinrest ersetzt wird<sup>4)</sup>. Aus Nitro- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -naphtochinon und Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein „kräftiger, klarer, gelber Farbstoff“.

### Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Das Auramin, welches durch Einwirkung von Salmiak auf das sogenannte Michler'sche Keton — Tetrametyldiamidobenzophenon (I) — entsteht, wurde bis zum Jahre 1893 nach Graebe als das Imid dieses Ketons betrachtet und demnach der freien Base und ihren Salzen die analogen Formeln II und III zugeschrieben. A. Stock<sup>5)</sup> hat dann für die letzteren die chinoide Formel IV aufgestellt, während er für die Base an der alten Formel II festhielt:

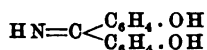


Er stützte sich dabei wesentlich auf die Darstellung eines Acetyl-

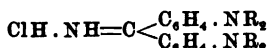
<sup>1)</sup> Jahrb. 8, 424 (1898). — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3080 (1899). —

<sup>3)</sup> D. R.-P. 101 918, 102 070, 102 071 v. 8. Jan. 1898. — <sup>4)</sup> Vergl. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3163 (1889). — <sup>5)</sup> Jahrb. 3, 455 (1893).

phenyl-, eines Methylphenyl- und eines Diphenylauramins, sowie auf die Farblosigkeit der Auraminbase gegenüber den stark gefärbten Salzen. C. Graebe<sup>1)</sup> hat nun die früher von ihm vertretene Anschauung neuerdings vertheidigt. Er untersuchte die Imido- und Phenylimidoderivate des Benzophenons und fand eine grosse Analogie derselben mit dem Auramin. Auch das Imin des Dioxylbenzophenons:

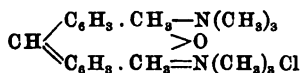


bildet gelbe Salze. Graebe glaubt deshalb, daß die Auraminsalze eine entsprechende Constitution haben, doch muß die Säure dann mit dem Iminstickstoff verbunden sein:



Die von Stock geltend gemachten Argumente hält Graebe nicht für stichhaltig, da für die von ihm dargestellten substituirten Phenylauramine nicht einwandfreie analytische Daten erhalten werden konnten. Er weist ferner darauf hin, daß die freie Auraminbase nur in ganz fein vertheiltem Zustande fast farblos, in Wahrheit aber unzweifelhaft gelb gefärbt ist<sup>2)</sup>.

Auf dem Gebiete der Pyronine ist nur ein Patent des Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co.<sup>3)</sup> zu erwähnen, nach welchem man durch Condensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidokresol eine Leukobase erhält, welche bei der Oxydation einen, gegenüber den früher geschützten<sup>4)</sup>, viel blau-stichigeren Farbstoff liefert:

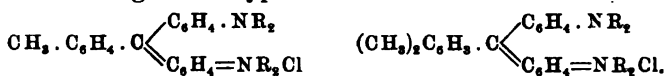


Den p-Toluyaldehyd, welcher jetzt durch die Gattermann'sche Synthese leicht zugänglich geworden ist, benutzten V. Hanzlik und A. Bianchi<sup>5)</sup> u. A. zur Darstellung der p-Methylmalachitgrünleukobase,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}[\text{CH}_3]_2)_2$ , welche sich leicht zu dem entsprechenden Farbstoff oxydiren läßt. Dieser gleicht in Nüance und Farbkraft durchaus dem gewöhnlichen Malachitgrün.

Farbstoffe der Malachitgrünreihe erhielten ferner die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>6)</sup> auf einem neuen und eigenthümlichen Wege. Sie fanden, daß die

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1678 (1899). — <sup>2)</sup> Inzwischen hat A. Stock einige neue Versuche zur Stütze seiner Anschauung mitgetheilt [Ber. d. d. chem. Ges. 33, 318 (1900)], über welche im nächsten Jahre zu berichten ist. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 99 613 v. 21. Nov. 1897. — <sup>4)</sup> Vergl. Jahrb. 6, 439 (1896). — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1285 (1899). — <sup>6)</sup> D. R.-P. 101 426 v. 17. Dec. 1897.

o-alkylieren Benzoësauren, im Gegensatze zur Benzoësaure, sich unter Mitwirkung von Condensationsmitteln mit tertiären aromatischen Basen sehr leicht zu Triphenylmethanfarbstoffen vereinigen, welche durch Krystallisationsfähigkeit und die Alkali- und Lichteichtheit ihrer Färbungen ausgezeichnet sind. Aus o-Toluylsäure bezw. Xylolcarbonsäure ( $\text{CO}_2\text{H}:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:2:4$ ) wurden so Producte der folgenden Typen erhalten:



Blaue basische Farbstoffe, „welche in Bezug auf Schönheit und Klarheit der Nüance alle bisher bekannten blauen Theerfarbstoffe weit übertreffen“, werden nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M.<sup>1)</sup> dadurch erhalten, daß man die Homologen des Triamidotriphenylmethans (p-Leukanilin) in Form ihrer Chlorhydrate mit rauchender Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Schwefel, in der Kälte behandelt und die so gewonnenen Producte in saurer Lösung oxydirt; die Oxydation kann auch auf elektrolytischem Wege bewirkt werden. Die Constitution dieser Farbstoffe ist noch unbekannt; doch wird aus den Analysen geschlossen, daß es Salze schwefel- und sauerstoffhaltiger Farbbasen sind, welche sich von den Ausgangskörpern durch den Eintritt der  $\text{SO}_2$ -Gruppe ableiten(?).

Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren zur Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen der Patentblaugruppe<sup>2)</sup> ist von den Patentinhabern durch Einführung einer Reihe neuer Componenten erweitert worden<sup>3)</sup>. — Unter den gleichfalls im vorjährigen Berichte erwähnten ähnlichen Farbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>4)</sup> erwähnt H. Erdmann<sup>5)</sup> besonders die als Neupatentblau B und 4B bezeichneten Marken.

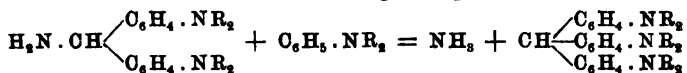
Wie E. Wedekind<sup>6)</sup> gefunden, entsteht durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Dimethylanilin bezw. Diphenylamin, neben anderen Producten, Methylviolett bezw. Diphenylaminblau; ersteres in geringer, letzteres in sehr guter Ausbeute. Hierbei wirkt offenbar die Nitrogruppe — ähnlich wie bei dem Fuchsin-Nitrobenzolprocesse — oxydirend, während die  $-\text{CH}_2\text{Cl}-$  Gruppe den Methankohlenstoff liefert.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld wurde ein Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe geschützt<sup>7)</sup>, welches auf

<sup>1)</sup> D. R.-P. 100 556 v. 27. Oct. 1897. — <sup>2)</sup> J. R. Geigy u. Co., D. R.-P. 98 072; Jahrb. 8, 437 (1898). — <sup>3)</sup> Dieselben, D. R.-P. 100 237 v. 12. Nov. 1897. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 97 286, 98 546; Jahrb. 8, 437. — <sup>5)</sup> Chem. Ind. 23, 8. —

<sup>6)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 307, 283 (1899). — <sup>7)</sup> D. R.-P. 105 198 v. 20. März 1898.

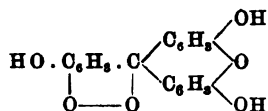
der Einwirkung von Blausäuresesquichlorid auf tertiäre Amine bei 120 bis 150° beruht<sup>1)</sup>. Es bilden sich zuerst Benzhydrylamine — Leukoauramine —, welche sich sofort mit einem weiteren Molekül tertiären Amins unter Ammoniakabspaltung condensieren:



Die Anwendung von Aluminiumchlorid ist nicht erforderlich. Aus Dimethylanilin entsteht so die Leukobase des Krystallvioletts, und weiter mut. mut.

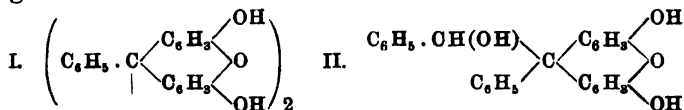
J. Ville<sup>2)</sup> erhielt durch Einwirkung von 1 Mol. Rosolsäure auf 1 Mol. Phenylhydrazin einen scharlachrothen, von dem im vorigen Jahre<sup>3)</sup> erwähnten verschiedenen Farbstoff.

Die Condensation von Resorcin mit Oxalsäure, welche schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung war, ist neuerdings von G. v. Georgievics<sup>4)</sup> studirt worden. Durch bloßes Erhitzen beider Körper auf 140° erhielt er eine alkalilösliche, gelbe Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , der er die Constitution



zuschreibt. Dieselbe giebt unter anderem ein Tetrabromderivat,  $\text{C}_{19}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_6$ , liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Xanthen und beim Erhitzen mit Natronlauge, unter Abspaltung von Resorcin, einen braunen amorphen Farbstoff von der Zusammensetzung des Dioxyxanthons. — J. Th. Hewitt und A. E. Pitt<sup>5)</sup> untersuchten die Einwirkung beider Körper bei Gegenwart von Schwefelsäure, wodurch früher Gukassianz einen Körper erhalten hatte, dem er die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3$  beilegte. Nach den Verfassern hat er die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$ .

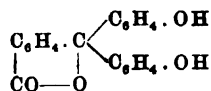
H. v. Liebig<sup>6)</sup> erhielt durch Condensation von Resorcin mit Benzil einen Körper  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ; aus Resorcin und Benzoin eine Verbindung  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , denen die Constitutionsformeln I bezw. II zugeschrieben werden:



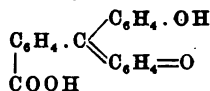
Auf dem Gebiete der Phtaleine ist zunächst eine Arbeit von

<sup>1)</sup> Vergl. den Abschnitt: Zwischenproducte S. 377 u. 381. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 100 555 v. 23. Juli 1896. — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 439 (1898). — <sup>4)</sup> Mitth. d. Technol. Gewerbemus. in Wien [2] 8, 364. — <sup>5)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 100. — <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2332 (1899).

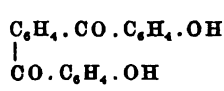
Hans Meyer<sup>1)</sup> über die Constitution des Phenolphthaleins zu erwähnen, in welcher Verfasser die Ansicht vertritt, daß zwar dem farblosen Phtalein im freien Zustande die bisher angenommene Formel (I) zukommt, daß aber die rothgefärbte alkalische Lösung nicht, entsprechend der jetzigen Anschauung, einen Körper von chinoider Constitution<sup>2)</sup> (II) enthalten könne. Für diese greift er vielmehr auf die ursprünglich von Ad. Baeyer angenommene symmetrische Diketonformel (III) zurück:



I.



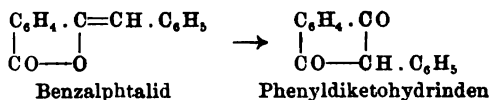
II.



III.

Hiernach wären die Phtaleine in einem anderen als dem bisher angenommenen Sinne tautomer. Sie lagern sich nach dieser Auffassung mit größter Leichtigkeit auf Zusatz der geringsten Menge von Alkali oder Säure aus Formel I in III um und vice versa, wobei ein Phenolrest von einem Kohlenstoffatom an ein anderes wandern würde. Diese Anschauung ist so neu, daß es wohl gewichtiger Gründe bedarf, um ihre Berechtigung, bezw. die Mangelhaftigkeit der bisherigen zu erweisen. In der That führt Verfasser auch eine ganze Reihe von Argumenten ins Feld, deren wichtigste hier in derjenigen Kürze angeführt sein mögen, welche dieser Bericht erfordert. Zunächst seine theoretischen Betrachtungen.

1. In der violetten alkalischen Lösung enthält das Phtalein noch zwei Hydroxylgruppen, denn es giebt bei der Benzoylirung nach Schotten-Baumann ein alkaliunlösliches Dibenzozat, und ebenso alkaliunlösliche Alkylester. — 2. Der Lactonring zeigt in seinem Verhalten eine Beständigkeit, welche mit der Annahme, daß er schon durch die geringsten Alkalimengen gesprengt wird, im Widerspruche steht. — 3. Der Uebergang der Phtaleine aus Form I in III unter dem Einflusse von Alkali wird in Parallele gestellt mit der, besonders von S. Gabriel und seinen Schülern studirten Umlagerung der Phtalide in Diketohydrinden-derivate, z. B.:



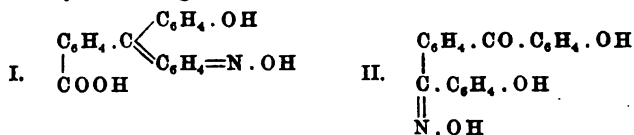
Die hierbei entstehende alkalische Lösung zeigt gleichfalls dunkelrothe Farbe. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß allgemein aromatische 1,2-Diketone mit Alkalien charakteristische Färbungen

<sup>1)</sup> Monath. f. Chem. 20, 337. — <sup>2)</sup> Verfasser braucht in seiner Abhandlung vielfach für Constitution den Ausdruck „Configuration“, welcher aber eine ganz andere Bedeutung hat.

geben, und daß sie durch energischere Einwirkung des Alkalis unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren übergehen: Benzil in Benzilsäure. Letztere Umlagerung soll dann dem Uebergang der gefärbten alkalischen Phtaleinlösung in die ungefärbte Form entsprechen.

Es ist vielleicht darüber zu discutiren, wieweit man den beiden ersten Argumenten eine gewisse Berechtigung zuerkennen will; die behaupteten Analogien ad 3 treffen aber ganz gewiß nicht zu. Denn erstens weiß man wenigstens bisher nichts davon, daß die zur Vergleichung herangezogenen Umlagerungen umkehrbar wären; und dann vollziehen sie sich ja unter ganz anderen Bedingungen als der Uebergang der farblosen Phtaleine in ihre gefärbten Alkalisalze. Die Ueberführung von Benzil in Benzilsäure wird gewöhnlich durch Schmelzen mit Alkali bewirkt, mindestens aber erfordert sie längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge; und diejenige des Benzalphtalids in Phenyldiketohydrinden erfolgt durch Einwirkung von Natriummethylat oder Aethylat, und wird schon durch die Anwesenheit kleiner Wassermengen sehr ungünstig beeinflusst<sup>1)</sup>. Wie kann man hiermit den Umschlag der Phenolphtaleinlösung vergleichen, welcher bei Gegenwart eines immensen Wasserüberschusses momentan durch die minimalsten Mengen Alkali oder Säure herbeigeführt wird.

Um seine Anschauungen experimentell zu stützen, hat Verfasser eine Untersuchung des von P. Friedlaender<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkalische Phenolphtaleinlösung dargestellten Phenolphtaleinoxims ausgeführt. Gegenüber der diesem Körper von seinem Entdecker ertheilten Formel I schreibt ihm H. Meyer naturgemäße die Formel II zu:



Seiner Ansicht entsprechend versuchte er durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das Oxim ein Dioxim zu erhalten; ein solches bildete sich aber nicht, sondern der Körper zerfiel in p-Amidophenol und p-Oxyphthalanil<sup>3)</sup>. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht, gleichfalls unter Abspaltung von p-Amidophenol, ein Körper  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , welcher auf Grund von zwei Stickstoffbestimmungen als p-Oxyphenylphtalazon:

<sup>1)</sup> Vergl. F. Natanson, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2576 (1893). —  
<sup>2)</sup> Jahrb. 3, 465 (1893). — <sup>3)</sup> Verfasser formulirt diesen Körper symmetrisch, während ihm mit demselben Rechte die unsymmetrische Formel zugeschrieben werden kann.



aber Auffassung

seiner von Alk.

Referenten

das Oxim und das Oxim

Schauung auch bei der

trächtliche Atomverschiebung

Die Abhandlung schließt mit

als „vielleicht etwas phantastisch“

die Aether des Tetrabromphenolphthaleins

wiesen werden kann.

Nach allem dem wird man einstweilen noch

dieser neuen Art von Tautomerie zu zweifeln

höchst verdünnter wässriger Lösung ein Tropfen

Alkali nicht ein Wasserstoffatom, sondern einen Phenolrest

Wandern bringen soll. Die Frage nach der Natur der alkalischen

Phtaleinlösung muß wohl noch als eine offene betrachtet werden

Jedenfalls wird man annehmen dürfen, daß nach Ostwald's Theorie

der Indicatoren<sup>2)</sup> das Phtalein in der alkalischen Lösung ionisirt

im freien Zustande aber nicht ionisirt ist. Referent hat beobachtet

daß die rothe Lösung, welche man durch Einwirkung einer ungenügenden

Menge Alkali auf das Phtalein erhält, durch Zugabe

einer grösseren Menge des die Ionisation zurückdrängenden Alkohols

entfärbt wird, nicht aber durch die gleiche Wassermenge

was wohl als eine Bestätigung der Ostwald'schen Annahme

gelten kann.

L. Gattermann<sup>3)</sup> erhielt durch Nitriren von Phenolphthalein

<sup>1)</sup> Als Beleg derselben diente eine Stickstoffbestimmung und die Analyse

eines nach Schotten-Baumann dargestellten Dibenzoates; bei ersterer ist

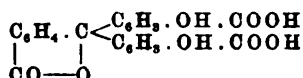
die Formel in Folge eines Druckfehlers im Original falsch angegeben. —

<sup>2)</sup> Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, II. Aufl., S. 116

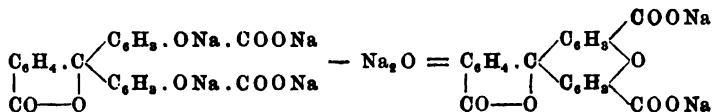
(1897). — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1131.

ein Dinitrophenolphtalein,  $C_{20}H_{12}O_4(NO_2)_2$ , in gelben Kristallen, welche sich in Alkalien mit rothgelber Farbe lösen und durch Reduction in Diamidophenolphtalein,  $C_{20}H_{12}O_4(NH_2)_2$ , übergehen. Letzteres löst sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe.

H. Limpricht<sup>1)</sup> erhielt durch Condensation von Phtalylchlorid mit Salicylsäuremethylester neben anderen Körpern den Methylester des Disalicylsäurephtalids und aus diesem durch Verseifung das freie Phtalid:

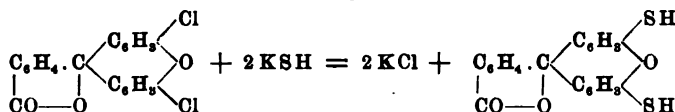


Es bildet farblose, bei  $276^\circ$  schmelzende Nadeln, welche sich in Alkali mit rother Farbe lösen; die Farbe verschwindet aber bald, besonders schnell beim Erwärmen in Folge der Spaltung:



R. Meyer und L. Friedland haben ihre Studien über das Fluoran fortgesetzt<sup>2)</sup>. Neben dem früher von ihnen beschriebenen Di-, Tri- und Pentanitrofluoran haben sie noch ein Mononitro- und ein zweites Dinitrofluoran dargestellt, welche auch in das entsprechende Monoamido- und Diamidofluoran,  $C_{20}H_{11}O_8 \cdot NH_2$ , bezw.  $C_{20}H_{10}O_8(NH_2)_2$ , übergeführt wurden. Bei der Reduction des 2,7-Dinitrofluorans mit alkoholischem Schwefelammonium wurde keine der beiden Nitrogruppen angegriffen, sondern der Lactonring gesprengt unter Bildung von 2,7-Dinitrohydrofluoransäure,  $C_{20}H_{12}O_8(NO_2)_2$ .

L. Gattermann<sup>3)</sup> erhielt durch Umsetzung von Fluoresceinchlorid mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid ein Thiofluorescein:



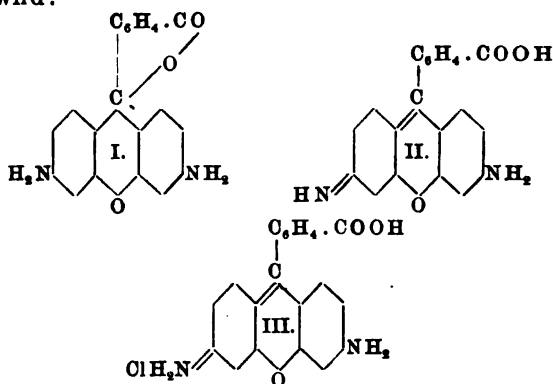
Die Reaction ist insofern überraschend, als das Chlor des Fluoresceinchlorids gegenüber den Alkalien, ebenso wie gegen hydrirende Agentien, eine außerordentliche Resistenz zeigt; die Rhodaminbildung durch Einwirkung secundärer Amine ist allerdings auch ein doppelter Austausch.

Das Thiofluorescein ist ein amorphes, graues, oder schwach

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. d. Chem. 303, 279. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2108; vergl. Jahrb. 8, 440 (1898). — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1127.

röthliches Pulver, welches sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe löst und durch Säuren wieder ausgefällt wird. Auch die Alkalisalze der Thiophenole reagiren sehr leicht mit Fluoresceinchlorid unter Bildung aromatischer Thiofluoresceinester. — Es wurden dann auch die Phenylhydrazide des Fluoresceins und Fluoresceinchlorids dargestellt, welche in Bildung und Zusammensetzung den entsprechenden Derivaten des Fluorans und des Diphenylphthalids entsprechen<sup>1)</sup>.

Das typische, primäre Rhodamin ist von R. Meyer und W. Sundmacher untersucht worden<sup>2)</sup>. Die Darstellung geschah in Anlehnung an das D. R.-P. 44 002 durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit m-Amidophenol in concentrirter Schwefelsäure. Die freie Base,  $C_{20}H_{14}N_2O_3$ , bildet kleine rothbraune Schuppen, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurden. Schmelzpunkt 250 bis 252°. Sie ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig sehr leicht löslich mit rothgelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; in Benzol und Aether ist sie schwer löslich, etwas leichter in frisch gefälltem Zustande, und zwar farblos und ohne Fluorescenz. Die Lösungen der Salze sind rothgelb und fluoresciren grün; das Chlorhydrat und Sulfat sind ziemlich schwer löslich. — Durch salpetrige Säure werden die Rhodaminsalze in Fluorescein übergeführt, wodurch für die freie Base die Formel I bezw. II, für die Salze Formel III erwiesen wird:



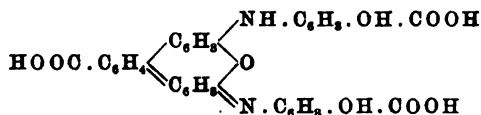
Die Base ist also isomer mit den beiden oben erwähnten, von R. Meyer und L. Friedland dargestellten Diamidofluoranen.

Eine nach dem D. R.-P. 87977<sup>3)</sup> dargestellte Rhodaminsulfosäure ist nach H. Erdmann<sup>4)</sup> das Echtsäureeosin G der

<sup>1)</sup> Vergl. R. Meyer und E. Saul, Jahrb. 3, 468 (1893). — <sup>2)</sup> Ber. d. chem. Ges. 32, 2120. — <sup>3)</sup> Jahrb. 6, 452 (1896). — <sup>4)</sup> Chem. Ind. 23, 2.

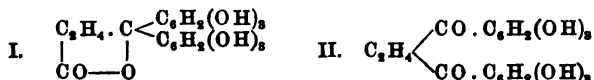
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., welches Wolle in saurem Bade rosa mit gelber Fluorescenz färbt.

A. Fischer und F. Schaar-Rosenberg<sup>1)</sup> stellten aus Fluoresceinchlorid und 5-Amidosalicylsäure das Rhodamin:



dar. Seine alkalischen Lösungen sind violett und zeigen grüne Fluorescenz. Der Körper färbt Wolle in saurem Bade violett, eisengebeizte Wolle rothviolett, mit Thonerde und mit Chromoxyd gebeizte Wolle blauviolett.

Durch Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol erhielt G. v. Georgievics<sup>2)</sup> das Pyrogallolsuccinein (I), neben einem farblosen Körper, dem Digallacyl (II):



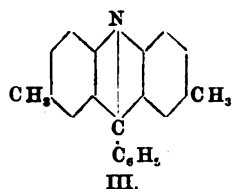
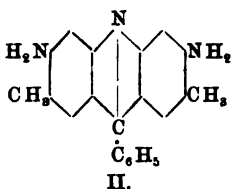
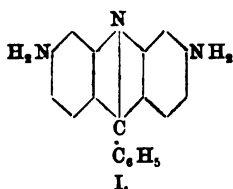
Ersteres ist ein Beizenfarbstoff, welcher dem Gallein sehr nahe steht; auch das Digallacyl färbt Beizen.

Auf die Darstellung der „Sacchareine“ durch Condensation von Saccharin mit Resorcin bzw. alkylirten m-Amidophenolen, über welche schon vor zwei Jahren berichtet wurde<sup>3)</sup>, hat die Soc. Chim. des usines du Rhône in Lyon inzwischen Patente erhalten<sup>4)</sup>. Wie bereits erwähnt, werden die Sacchareine der m-Amidophenole durch Alkalien entfärbt; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gehen sie aber — offenbar durch Acylierung der NH-Gruppe des Saccharinringes — in alkalische Producte über, welche stark blautichige, fluorescirende rothe Färbungen liefern.

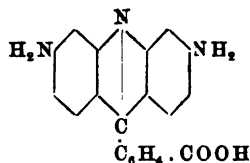
### Akridinfarbstoffe.

R. Meyer und R. Grofs<sup>5)</sup> haben die Benzoflavine eingehend untersucht und kamen in Uebereinstimmung mit der bisherigen Annahme zu dem Ergebnisse, daß dieselben symmetrische Diamidophenylakridine sind. Der einfachste Vertreter ist das 3,6-Diamidophenylakridin (I); das Handelsproduct ist aber das höhere Homologe (II), welches in das Phenyl-2,7-dimethylakridin (III) übergeführt werden konnte:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 82. — <sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 20, 450. — <sup>3)</sup> Jahrb. 7, 482 f. (1897). — <sup>4)</sup> D. R.-P. 100 779 v. 15. Oct. 1896; 100 780 v. 5. Juni 1897. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2352.



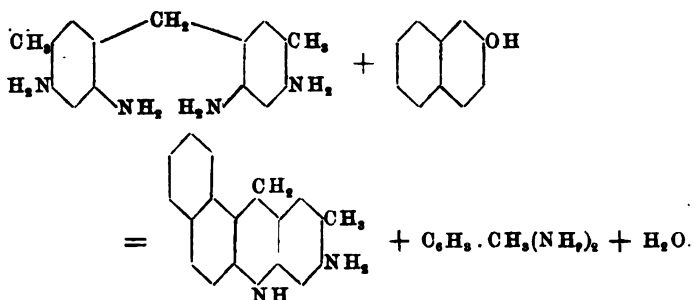
Bei I und II ist übrigens die 3,6-Stellung der Amidgruppen zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht ganz gewiss. — Es wurden außer den Farbstoffen auch die Zwischenproducte eingehend untersucht, sowie der durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluorescein entstehende Körper  $C_{20}H_{13}N_3O_3$ <sup>1)</sup>, welcher durch Ueberführung in Akridylbenzoësäure — Phenylakridincarbonsäure — als 3,6-Diamidophenylakridincarbonsäure identificirt werden konnte:



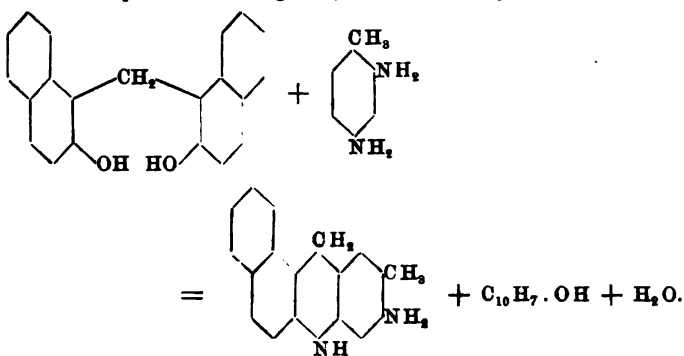
Bei dem im vorigen Jahre besprochenen Verfahren der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.<sup>2)</sup> zur Darstellung unsymmetrischer Diamidophenylakridine — Phosphine — durch Condensation von p-Amidobenzaldehyd mit Alphylderivaten des m-Toluylendiamins entstehen statt der zu erwartenden Leukobasen direct die Farbstoffe, was einen unglatten Verlauf der Reaction unter Bildung harziger Nebenproducte und in Folge dessen unbefriedigende Ausbeuten bedingt. Es hat sich nun gezeigt<sup>3)</sup>, daß die Mängel dieses Verfahrens vermieden werden, wenn die Operation bei Gegenwart von Eisenchlorid in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. Harzige Producte entstehen dann kaum und die Ausbeuten an reinem Farbstoff, welcher als Nitrat abgeschieden wird, sind vorzüglich.

Eine sehr merkwürdige Reaction, welche zur Darstellung eines gelben Naphtakridinfarbstoffes führt, ist von Fr. Ullmann aufgefunden worden<sup>4)</sup>. Durch Erhitzen des Tetraamidoditolylmethans (aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin) mit  $\beta$ -Naphthol entsteht, unter Abspaltung von 1 Mol. m-Toluylendiamin, die Leukoverbindung des Amidotolunaphtakridins:

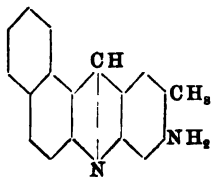
<sup>1)</sup> R. Meyer und O. Oppelt, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3376 (1888); vergl. Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.; Jahrb. 4, 534 (1894). — <sup>2)</sup> Jahrb. 8, 443 (1898). — <sup>3)</sup> Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. 102 072 v. 14. Juli 1898. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 104 667, 104 748 v. 7. Juli 1898.



Derselbe Körper entsteht auch aus  $\beta$ -Dioxydinaphtylmethan (aus Formaldehyd und  $\beta$ -Naphtol) und m-Toluylendiamin:



Durch Oxydation geht die Leukobase leicht in den Farbstoff:

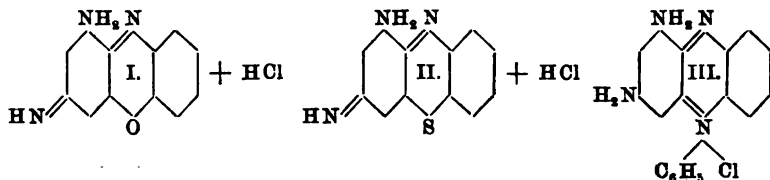


über. Er färbt tannirte Baumwolle in phosphinähnlichen Tönen. Die sauren Lösungen sind gelbroth gefärbt und zeigen starke, grünlich gelbe Fluorescenz. Rauchende Schwefelsäure löst mit brauner Farbe und blauer Fluorescenz unter Bildung einer Sulfosäure, welche Wolle gelb färbt.

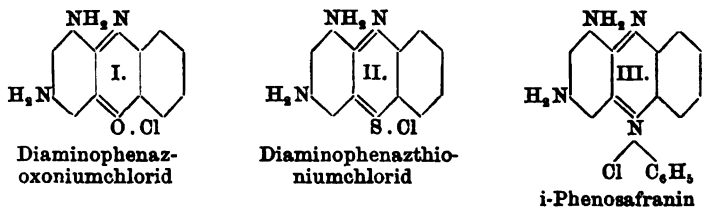
### Chinonimidfarbstoffe.

An der Spitze dieses Abschnittes muß eine Abhandlung erwähnt werden, welche F. Kehrman unter dem Titel „Ueber die

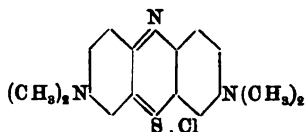
Constitution der Oxazinfarbstoffe und den vierwerthigen Sauerstoff“ publicirt hat<sup>1)</sup>. Verf. hat gemeinsam mit P. Thomas, L. Schild und Kramer drei Farbstoffe der Oxazin-, der Thiazin- und der Azinreihe dargestellt, welchen nach den bisherigen Anschauungen die folgenden Formeln zu ertheilen sind:



Eine Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser drei Körper ergab nun aber eine derartig weitgehende Aehnlichkeit, daß die vorstehenden Formelbilder dem Verfasser zur Versinnbildlichung dieser Beziehungen durchaus ungeeignet erscheinen. Denn danach wären die Oxazin- und Thiazinkörper I und II Parachinonimide, während Nr. III einen orthochinoiden Azoniumkörper vorstellt. Da nun für die Azoniumverbindung keine andere als Formel III ernstlich in Betracht kommt, so steht man vor einem Dilemma, welches Verfasser durch die Annahme zu beseitigen sucht, daß in den Körpern der Oxazin- und Thiazinklasse der Schwefel, bezw. der Sauerstoff vierwerthig functioniren und gleichzeitig ausgeprägt basische Eigenschaften annehmen kann. Unter dieser Voraussetzung erhalten die drei Körper die analogen Formeln



Für die Körper der Methylenblaugruppe hatte Verfasser schon vor zwei Jahren<sup>2)</sup> eine entsprechende Formulierung vorgeschlagen:

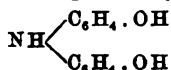


<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2601 (1899). — <sup>2)</sup> Jahrb. 7, 486 f. (1897).

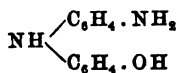
Eine Berechtigung, diese Auffassung auch auf die Oxazine auszudehnen, erblickt er u. A. in den Untersuchungen von J. W. Collie und Th. Tickle über Salze des Dimethylpyrons, durch welche die Genannten zu einer ganz analogen Ansicht über die Natur dieser Körper geführt wurden<sup>1)</sup>.

Die drei Verbindungen, welche den Gegenstand der Kehrmann'schen Arbeit bilden, sind grün und geben grüne Lösungen; ihre Absorptionsspectren zeigen einen sehr ähnlichen Charakter. Die basischen Eigenschaften sind sehr kräftig; daß sie nicht durch die  $\text{NH}_2$ -Gruppen bedingt sind, geht u. A. z. B. bei I aus der Thatsache hervor, daß der ausgeprägte Salzcharakter des Bromids auch nach dem Acetyliren beider  $\text{NH}_2$ -Gruppen erhalten bleibt. — Im Anschluß an diese Mittheilungen weist A. G. Green<sup>2)</sup> darauf hin, daß er ähnliche Ansichten schon früher vertreten hat, doch bevorzugt er eine etwas abweichende Formulierung, welche jedoch von Kehrmann als unwahrscheinlich zurückgewiesen wurde<sup>3)</sup>. — Es ist nicht Sache dieses Berichtes, die Frage zu erörtern, ob es berechtigt ist, an die mitgetheilten Thatsachen Folgerungen zu knüpfen, welche so weit über den Kreis der beobachteten Erscheinungen hinausgehen.

Die bisher noch nicht beschriebene Leukoverbindung des „einfachsten Indophenols“, das p-Dioxydiphenylamin



ist von F. Schneider dargestellt und untersucht worden<sup>4)</sup>. Er erhielt es 1. durch Erhitzen von Hydrochinon mit Chlorammonium und Natronlauge auf  $160^\circ$ ; 2. durch Erhitzen gleicher Mengen von Hydrochinon und p-Amidophenol mit Chlorcalcium auf dieselbe Temperatur. Der bei  $174,5^\circ$  schmelzende Körper löst sich auffallend leicht in verdünnten Säuren; in Alkalien löst er sich mit blauer Farbe, offenbar unter Oxydation zu Indophenol. Durch Essigsäureanhydrid wird er in ein Triacetat übergeführt. — In analoger Weise scheint sich durch Condensation von Hydrochinon mit p-Phenylendiamin Amidooxydiphenylamin:

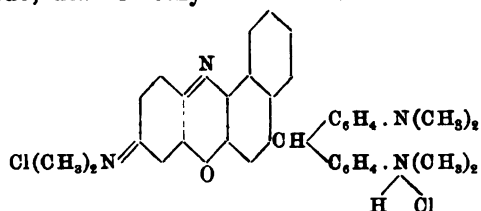


zu bilden<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Kap.: Organ. Chem. S. 136. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3155 (1899). — <sup>3)</sup> Ibid. 33, 397 (1900). — <sup>4)</sup> Ibid. 32, 689 (1899). — <sup>5)</sup> Dies ist die Leukoverbindung des gewöhnlich als „einfachstes Indophenol“ bezeichneten Farbstoffes, während das p-Dioxydiphenylamin vielleicht die Leukoverbindung des einfachsten „Liebermann'schen Phenolfarbstoffes“ ist (vergl. R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 3. Aufl., S. 183, 207).

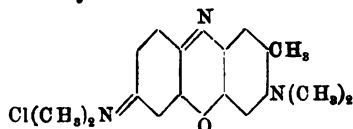


R. Möhlau hat seine Untersuchungen über die Condensation von Benzhydrolen mit p-chinoiden Verbindungen<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit V. Klopfer weiter ausgedehnt<sup>2)</sup>. Hier kann nur über die Verbindungen der Chinonimidfarbstoffe berichtet werden. Aus Meldolablauf und Tetramethyldiamidobenzhydrol wurde so derselbe Farbstoff erhalten, welcher im vorigen Berichte als „Neuindigoblau“ erwähnt wurde; dem Chlorhydrat ertheilt Verfasser die Formel:



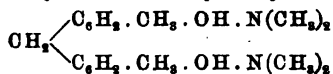
Als Diphenylnaphtylmethanderivat läßt er sich durch Bleisuperoxyd noch weiter oxydiren; der so entstehende neue Farbstoff ist im Ton von dem Ausgangsproducte nicht wesentlich verschieden. — Muskarin und Gallocyanin geben ganz analoge Verbindungen.

Farbstoffe der Nilblaugruppe hatte schon vor längerer Zeit die Firma A. Leonhardt u. Co. durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit alkylirten m-Amidophenolen erhalten, und speciell das Product aus Dimethyl-m-amidokresol



als Capriblau in den Handel gebracht<sup>3)</sup>.

Derselbe Farbstoff entsteht nach einem neuerdings ertheilten Patente<sup>4)</sup>, wenn das Condensationsproduct des Dimethyl-m-amidokresols, das Tetramethyldiamidodioxyditolylmethan



mit Nitrosodimethylanilin condensirt wird; die Reaction erfolgt also unter Abspaltung des Formaldehydestes.

Das Gallocyanin und die analogen, durch Einwirkung von Nitrosodialkylanilin auf Gallussäure, deren Methyl- oder Aminderivat entstehenden Oxazinfarbstoffe gehen nach L. Durand, Huguenin u. Co. in Hünigen<sup>5)</sup> durch geeignete Behandlung mit schwefliger

<sup>1)</sup> Jahrb. 8, 439, 445 (1898). — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2146 (1899). — <sup>3)</sup> Jahrb. 2, 469 (1892). — <sup>4)</sup> Farbwerk Mülheim, vorm. A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. 103 645 v. 21. Nov. 1897. — <sup>5)</sup> D. R.-P. 104 625, 105 736 v. 27. März 1898.

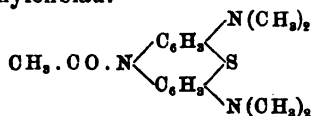
Säure oder Sulfiten in neue Farbstoffe über. Jeder Farbstoff liefert drei verschiedene Producte, wovon zwei Schwefel enthalten, während der dritte nichts als ein Leukogallocyanin darstellt. Alle drei werden zur Herstellung violettblauer bis grünlichblauer Töne benutzt.

H. R. Vidal<sup>1)</sup> erhielt durch Erhitzen von Hydrochinon mit p-Amidophenol und Schwefel Leukothionol (I); ersetzt man das p-Amidophenol durch p-Phenylendiamin, so entsteht Leukothionolin (II):



Beide oxydiren sich leicht zu Thionol bezw. Thionolin. — Die Bildung der Leukokörper entspricht der oben erwähnten Bildung des p-Dioxy- und des p-Amidooxydiphenylamins.

Durch Reduction und gleichzeitige Acetylirung des Methylenblaus mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid stellte G. Cohn<sup>2)</sup> das Acetylleukomethylenblau:



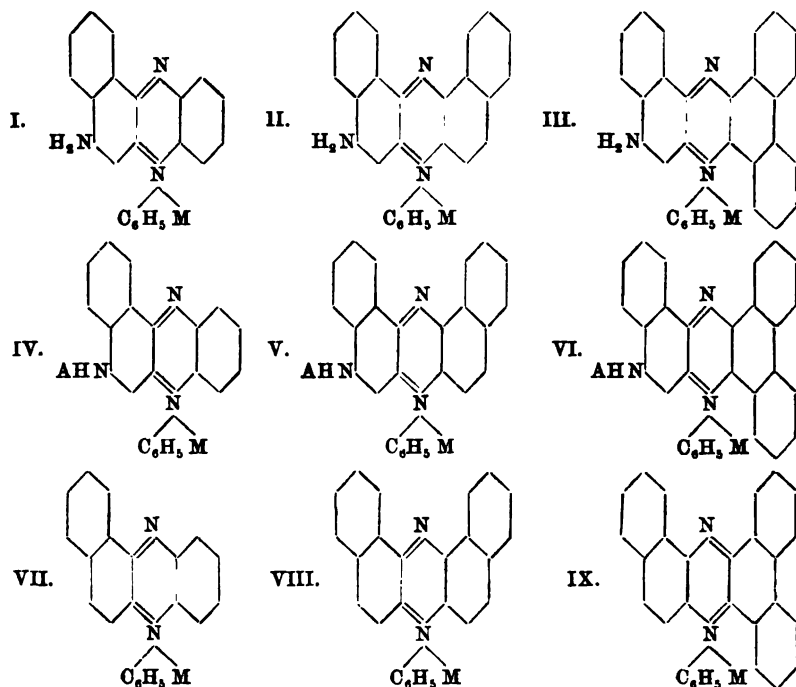
dar. Dasselbe soll das Methylenblau als schmerzstillendes Mittel ersetzen, bei welchem die intensive Farbe ein Hinderniß für die allgemeine Anwendung ist.

Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. zur Darstellung beizenfärbender Thiazinfarbstoffe der Naphtalinreihe<sup>3)</sup> ist von der Chem. Fabrik vorm. Sandoz in Basel in die Textilfaser verlegt worden. Drückt man die aus 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure und unsymmetrisch alkylirten p-Phenylendiaminthiosulfonsäuren bei Gegenwart von Chrombeize auf Baumwolle und dämpft, so entsteht direct der Chromlack des entsprechenden Thiazinfarbstoffs<sup>4)</sup>. — In ganz analoger Weise wird von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld der Inhalt des D. R.-P. 83 046<sup>5)</sup> auf die Faser übertragen und dadurch die Chromlacke derselben Farbstoffe erzeugt<sup>6)</sup>. — Auch ein Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.<sup>7)</sup> hat die Bildung von Chinonimid-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 103 301 v. 12. März 1897. — <sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 237, 385; D. R.-P. 103 147 v. 7. Juni 1898. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 96 690, 97 675; Jahrb. 8, 448 (1898). — <sup>4)</sup> D. R.-P. 103 574 v. 31. Dec. 1893. — <sup>5)</sup> Jahrb. 5, 491 f. (1895). — <sup>6)</sup> D. R.-P. 103 575 v. 10. Juli 1896. — <sup>7)</sup> D. R.-P. 103 921 v. 1. März 1898.

farbstoffen auf der Faser und ihre gleichzeitige Fixirung als Tannin-Antimon- oder Chromlacke zum Gegenstand.

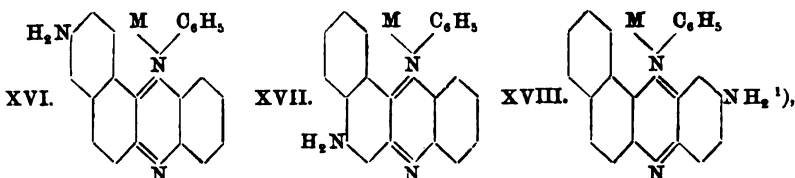
In der Gruppe der Azinfarbstoffe hat F. Kehrman seine umfassenden Experimentaluntersuchungen fortgeführt. Als Frucht derselben theilte er auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf<sup>1)</sup> einige Beobachtungen über Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Constitution mit. Eine Vergleichung der Absorptionsspectren des sichtbaren Lichtes von äquimolekularen alkoholischen Lösungen der einsäurigen Salze der drei folgenden Rosinduline, ihrer Acetylderivate und ihrer Stammkörper



ergab zunächst, in Bestätigung einer alten Regel, innerhalb jeder der drei Horizontalreihen ein regelmäßiges Anwachsen der Absorption mit steigender Molekulargröße, unter gleichzeitiger Verschiebung in der Richtung nach dem weniger brechbaren rothen Ende des Spectrums, jedoch mit einer Ausnahme. Die Spectren des Phenylidinaphtazoniums (VIII) und des Phenylnaphtophenantrazoniums (IX) zeigten sich nahezu identisch. Während

<sup>1)</sup> Verhandlungen II, 1. Hälfte, S. 89.

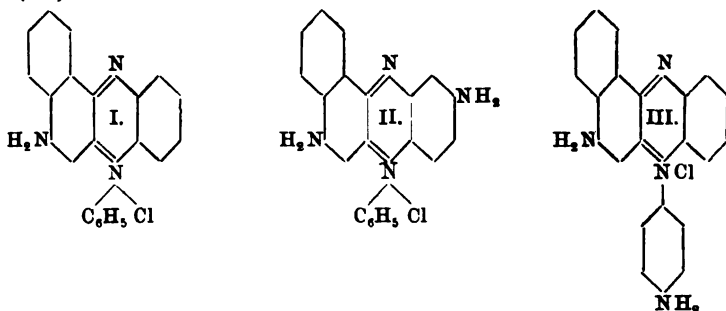




dafs zwar die Einführung einer Aminogruppe an Stelle von Wasserstoff in allen Fällen die Absorption verstärkt und nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebt, dafs jedoch der Grad dieser Aenderung von dem Orte der Aminogruppe in hohem Mafse abhängig ist. Befindet sich, wie in XIII, XVI, XVIII, die Aminogruppe in p-Stellung zum Azinstickstoff, so resultirt ein gelblich-rothes bis fuchsinrothes Product; dagegen sind die Körper XV und XVII, welche die Aminogruppe in p-Stellung zum fünfwerthigen Azoniumstickstoff enthalten, blauviolett bis grünlichblau. Der Einfluss ist also im letzteren Falle gröfser als im ersteren, und ferner in den Derivaten des Phenyl-i-naphtophenazoniums gröfser, als in denjenigen des Phenyl-naphtophenazoniums.

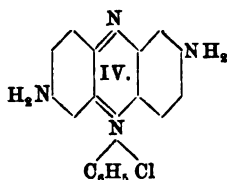
Aus den weiteren Experimentaluntersuchungen, welche F. Kehrman mit einer Reihe von Schülern ausgeführt hat<sup>1)</sup>, kann hier nur kurz das Folgende erwähnt werden. Die Einführung weiterer Aminogruppen in das Rosindulin zeigte sich von weitgehendem tinctoriellem Effecte, wobei wieder die Stellung im Moleküle einen sehr wesentlichen Einfluss erkennen liefs.

So wird die gelblichrothe Farbe des Rosindulins (I) durch Einführung einer NH<sub>2</sub>-Gruppe in den Benzolkern, und zwar in p-Stellung zum Azoniumstickstoff, in Blauviolett verändert (II), während zugleich die Fluorescenz verschwindet; dagegen wirkt die Einführung einer NH<sub>2</sub>-Gruppe in das am Azoniumstickstoff haftende Phenyl (III) kaum merklich verdunkelnd auf das Roth der Stammsubstanz:



<sup>1)</sup> Im Original sind bei XVIII die Doppelbindungen unrichtig gestellt.  
— <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3076, 3087, 3097 (1898); 32, 927, 932, 939, 2627, 2633 (1899).

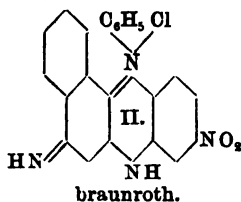
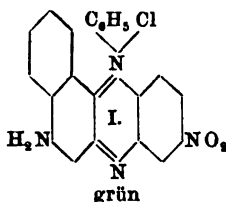
Aus diesen und ähnlichen Thatsachen wird z. B. vorausgesagt, daß das bisher unbekannte Isomere des Phenosafranins (IV)



ein violetter bis blauer Farbstoff sein muß.

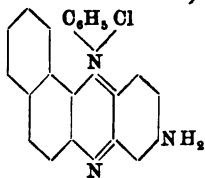
Um die zahlreichen Substitutionsproducte des Phenylnaptho-phenazoniums bezeichnen zu können, werden die 15 Wasserstoffatome seines Moleküls beziffert. In der That ist hier die Anzahl der theoretisch möglichen isomeren Substitutionsproducte enorm: es sind nicht weniger als 13 Monoderivate und 81 Diderivate bei Gleichheit beider Substituenten, deren Zahl auf 160 steigt, wenn beide Substituenten verschieden sind.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten eines Nitro-i-rosindulins. Es bildet zwei Modificationen, welche durch Einwirkung von Salzsäure verschiedener Concentration wechselseitig in einander verwandelt werden können. Diese Isomerie wird dadurch erklärt, daß der einen der beiden Verbindungen (I) o-chinoide, der anderen (II) p-chinoide Constitution zugeschrieben wird:

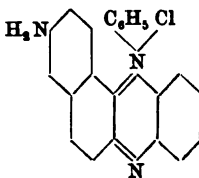


Dieser Sachverhalt ist um so überraschender, als in früheren Fällen nur die freien Basen in beiden Modificationen erhalten werden konnten, die Salze aber nur in der o-chinoiden Form; diesmal sind es gerade die Salze, welche in beiden Zuständen vorkommen.

Ferner wurden wieder vier neue Isomere des Rosindulins dargestellt, das sechste, siebente, achte und neunte; Nr. VI und VII entsprechen den Formeln <sup>1)</sup>



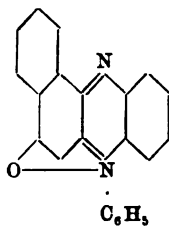
und



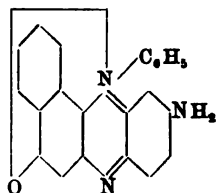
<sup>1)</sup> Das siebente ist schon S. 416 unter XVI aufgeführt.

während für Nr. VIII und IX die Constitution noch nicht festgestellt ist.

Einen neuen Typus von Verbindungen, welche einen sechsgliedrigen, aus vier Kohlenstoff-, einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom bestehenden Ring enthalten, stellen die von Kehrman als Prasindone bezeichneten Körper dar; sie werden den schon früher bekannten Rosindonen gegenübergestellt, welche aber einen nur fünfgliedrigen, den Brückensauerstoff enthaltenden Ring aufweisen:



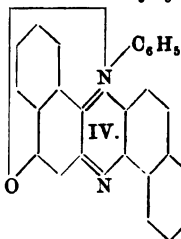
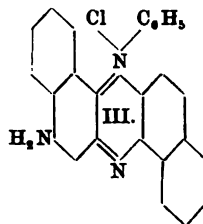
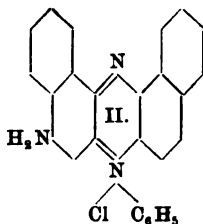
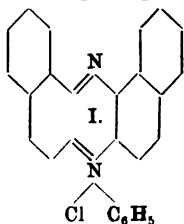
Rosindon



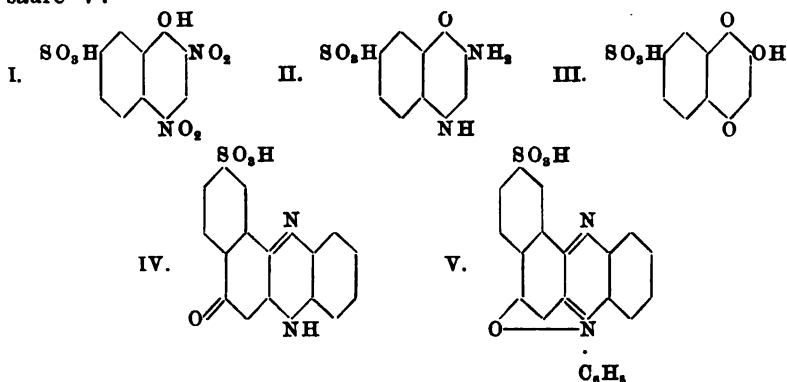
Aminonaphtoprasindon.

Während die Rosindone roth bis rothviolett gefärbt sind, kommt den Prasindonen eine blaugrüne bis rein grüne Farbe zu. — Hinsichtlich der Bildung der neuen Körper muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen wurde dann auch das Phenylidinaphtazonium (I), sowie das „Rosindulin des Dinaphtazoniums“ oder Aminophenylidinaphtazonium (II) dargestellt; ferner verschiedene Derivate des Phenyl-i-dinaphtazoniums, wie das Aminophenyl-i-dinaphtazonium (III) und das Dinaphtoprasindon (IV):

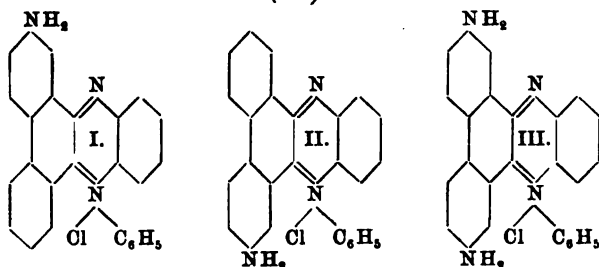


Weiter sind noch folgende Arbeiten zu erwähnen. Fr. Gaefs<sup>1)</sup> führte das Naphtolgelb S, 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfosäure (I) über die entsprechende Diamidosäure in Amido- $\alpha$ -naphtochinonimidsulfosäure (II) und weiter in die entsprechende Oxysäure (III) über. Diese lieferte durch Condensation mit o-Phenylendiamin das Eurhodol IV; mit Phenyl-o-phenylendiamin die Rosidonsulfosäure V:



G. F. Jaubert<sup>2)</sup> hat über die, schon vor mehreren Jahren erwähnten<sup>3)</sup> „Methosafranine“ nähere Angaben gemacht, auf welche hiermit verwiesen sei.

F. Kehrman und Zenaide Kikine<sup>4)</sup> stellten durch Condensation von Mono- und Dinitrophenanthrenchinon mit Phenyl-o-phenylendiamin ein Mono- und ein Dinitroflavindulin, und aus diesen durch Reduction das entsprechende Mono- (I oder II) bzw. Diaminoflavindulin (III) dar:



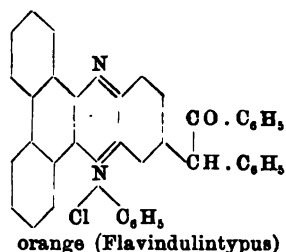
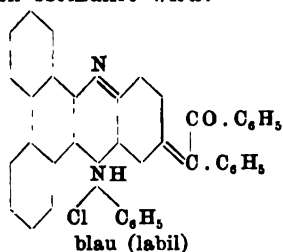
Ersteres ist ein grünbrauner, letzteres ein gelblichgrüner Farbstoff.

Fr. Sachs<sup>5)</sup> studierte auf Veranlassung von P. Ehrlich die

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 231 (1899). — <sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris 21, 18. — <sup>3)</sup> Jahrb. 5, 483 (1895). — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2833 (1899). — <sup>5)</sup> Ibid. 31, 3073 (1898).



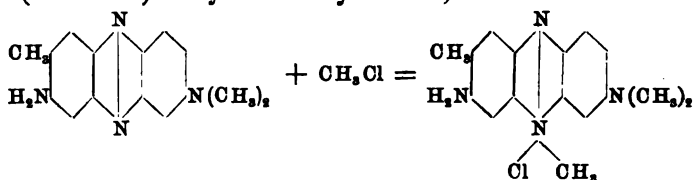
Einwirkung einer Reihe von Methylenverbindungen auf Flavindulin in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge. Mit Desoxybenzoin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , erhielt er so einen Körper, der in zwei verschieden gefärbten Modificationen auftritt und folgendermaßen formuliert wird:



Durch Elektrolyse eines Gemisches von Anilinchlorhydrat und Anilin erhielt E. C. Szarvasy<sup>1)</sup> neben Azophenin die Induline  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3$ <sup>2)</sup>,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5$ .

E. Diepolder hat seine, im vorigen Jahre<sup>3)</sup> besprochenen Untersuchungen über Oxydation des Aethyl-o-aminophenols auf das homologe Methyl-o-aminophenol ausgedehnt<sup>4)</sup>. Er gelangte dabei zu Resultaten, welche durchaus den früher gefundenen entsprechen, weshalb dieser kurze Hinweis genügen wird.

Aus der Patentliteratur ist Folgendes zu erwähnen. Einen alkalischen, rothen Phenazinfarbstoff stellte das Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel u. Co., dar durch Anlagerung von Chlor-(oder Jod-)methyl an Toluylenroth<sup>5)</sup>:



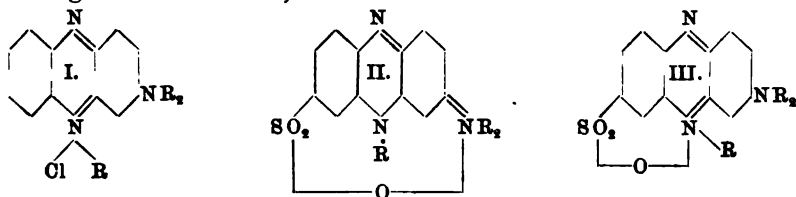
Er gehört in die Classe der oben erwähnten Methosafranine Jaubert's und ist identisch mit dem im D. R.-P. 69188<sup>6)</sup> beschriebenen Farbstoff.

Die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin<sup>7)</sup> hat das im vorigen Jahre besprochene D. R.-P. 97118<sup>8)</sup> von den i-Rosindulinen auf

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 194. — <sup>2)</sup> Ein Indulin dieser Formel ist schon seit mehreren Jahren aus der Liste der existirenden Verbindungen gestrichen [vergl. Jahrb. 5, 483 f. (1895)]. — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 446 (1898). — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3520 (1899). Schwefelsaures Monomethyl-o-aminophenol, mit Hydrochinon gemischt, bildet den unter dem Namen „Ortol“ im Handel befindlichen photographischen Entwickler. — <sup>5)</sup> D. R.-P. 101487 v. 10. Mai 1898. — <sup>6)</sup> Jahrb. 3, 480 (1893). — <sup>7)</sup> D. R.-P. 102362 v. 19. April 1898. — <sup>8)</sup> Jahrb. 8, 461 (1898).

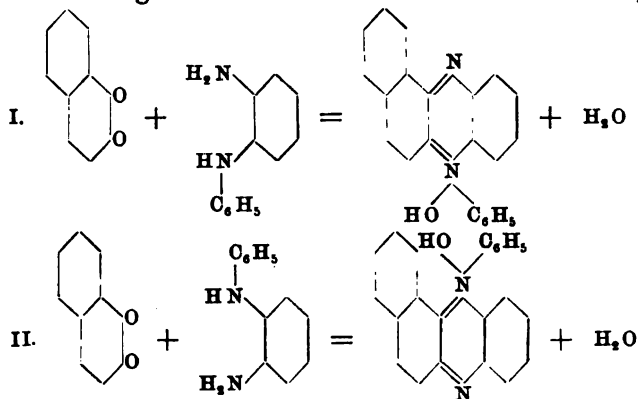
die Aposafraanine übertragen und erhielt durch Behandlung der freien Basen oder leicht dissociirender Salze derselben mit primären Aminen in Gegenwart von Sauerstoff oder oxydirenden Körpern die entsprechenden Safranine.

Wie dieselbe Firma gefunden hat<sup>1)</sup>, gehen Aposafraanine von der allgemeinen Formel I durch Behandeln mit Sulfiten oder Bisulfiten in der Wärme in Leukoverbindungen über, welche sich an der Luft zu Farbstoffsulfosäuren oxydiren. Die Patentschrift ertheilt denselben die Formel II, man wird sie aber vielleicht richtiger III schreiben<sup>2)</sup>:



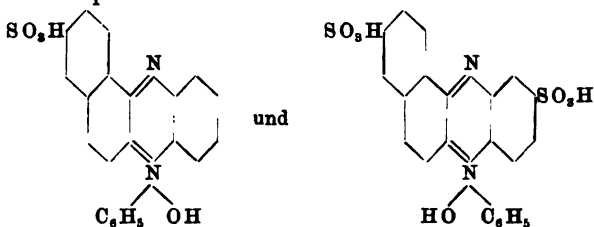
Die neuen Sulfosäuren färben Wolle in saurem Bade ähnlich den nichtsulfirten Producten. Durch Behandeln mit Aetzkalkali gehen sie unter Abspaltung der Sulfogruppe in Safraninone über; durch Ammoniak oder Amine in Safranine.

F. Kehrman in Genf nahm ein Patent auf die Darstellung von Sulfosäuren des Phenyl-naphthophenazoniums und seiner Homologen<sup>3)</sup>. Wie Verfasser früher gefunden, condensirt sich  $\beta$ -Naphthochinon mit aliphylirten<sup>4)</sup> o-Diaminen unter Bildung von Azoniumverbindungen. Die Reaction verläuft in zwei Richtungen<sup>5)</sup>:



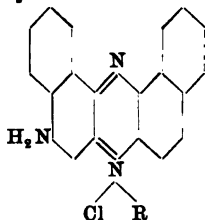
<sup>1)</sup> D. R.-P. 102458, 103687 v. 5. Juli 1898. — <sup>2)</sup> Vergl. Jahrb. 8, 456 (1898). — <sup>3)</sup> D. R.-P. 99609 v. 12. Dec. 1897. — <sup>4)</sup> Vgl. Kap. Organ. Chemie, S. 90. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2318, 2972 (1896); 30, 2629 (1897); vergl. Jahrb. 1, 479 (1891); 4, 543 (1894); 6, 463 (1896).

In analoger Weise liefert die 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure mit Phenyl-o-phenylendiamin zwei isomere Phenylnaphtophenazoniumsulfosäuren<sup>1)</sup>. Dieselben lassen sich nur auf sehr umständliche Weise von einander trennen, und sind auch wegen des nicht einheitlichen Verlaufes der Reaction technisch bedeutungslos. Dagegen reagirt die 1,2-Naphtochinon-6-sulfosäure unter entsprechenden Verhältnissen glatt unter Bildung einheitlicher Producte. So wurden mit Phenyl-o-phenylendiamin, bezw. dessen Sulfosäure die beiden Körper



erhalten. Sie sollen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden. Die Lösungen beider sind gelb und zeigen grüne Fluorescenz.

Das Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel u. Co.<sup>2)</sup>, erhielt einen rothen basischen Naphtazoniumfarbstoff, indem es das durch reducirende Spaltung des 1-Naphtalinazo-2-äthylnaphtylamins,  $C_{10}H_7 \cdot N=N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , entstehende Basengemisch  $\alpha$ -Naphtylamin und 1-Amido-2-Aethylamidonaphtalin,  $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot NHC_2H_5$ , oxydirte. Das Product entspricht der Formel:



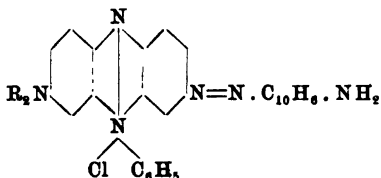
Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit gelbbrauner Fluorescenz; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau und geht auf Zusatz von Wasser durch Grüngelb in Roth über. Wolle, Seide und tannirte Baumwolle färbt er in scharlachrothen Tönen.

Wasserlösliche Safraninazofarbstoffe erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.<sup>3)</sup> aus den unsymmetrisch dialkylirten Safraninen durch Diazotiren und Combiniren mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin. Je 1 Mol.

<sup>1)</sup> Jahrb. 6, 464 (1896). — <sup>2)</sup> D. R.-P. 99545 v. 18. Febr. 1898. —

<sup>3)</sup> D. R.-P. 99574 v. 17. Sept. 1897; 104906 v. 25. Sept. 1897.

des Safranins wird mit 1 Mol. eines der beiden Naphtylamine combinirt; es resultiren so eine Reihe blauer bis grünblauer basischer Farbstoffe des allgemeinen Typus:



Diesen entspricht das aus gleichen Molekülen diazotirtem Safranin und  $\beta$ -Naphthol entstehende Indoinblau. Dagegen erhielt dieselbe Firma<sup>1)</sup> aus 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol und 2 Mol. eines diazotirten asymmetrischen Dialkylsafranins gleichfalls eine Reihe basischer Farbstoffe, welche sich von den aus molekularen Mengen von diazotirtem asymmetrischem Dialkylsafranin und  $\beta$ -Naphthol entstehenden durch größere Waschechtheit und Alkalibeständigkeit, auch durch die reiner blaue Farbe ihrer Lösung und verschiedene Reactionen unterscheiden. Die Constitution dieser neuen Farbstoffe muß einstweilen dahingestellt bleiben, da nach den bisher bekannten Kuppelungsgesetzen das  $\beta$ -Naphthol nur einen Diazorest in sein Molekül aufzunehmen vermag.

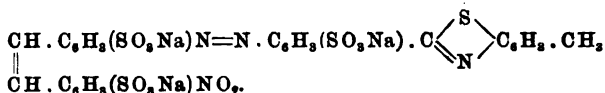
### Thiazolfarbstoffe.

Durch Einwirkung alkalischer Oxydationsmittel auf Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin erhielt das Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co.<sup>2)</sup> gelbe, direct färbende Baumwollfarbstoffe, welche den aus p-Nitrotoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Natronlauge entstehenden und als Sonnengelb, Curcumin S, Directgelb u. s. w. bezeichneten Producten<sup>3)</sup> sehr nahe stehen. Zwischenfarbstoffe, welche sich von der p-Nitrotoluolsulfosäure einerseits und von Thiazolverbindungen andererseits ableiten und welche ebenfalls ungebeizte Baumwolle orangegelb färben, entstehen, indem die beiderseitigen Ausgangskörper zusammen mit schwacher Kali- oder Natronlauge erwärmt werden. Ebenso wie die Farbstoffe der Directgelbgruppe, gehen auch die Producte, welche Gegenstand dieser Patente sind, durch Reductionsmittel in neue Farbstoffe über, welche ungebeizte Baumwolle orange färben und sich durch Licht-, Chlor- und Alkaliechtheit auszeichnen sollen.

Unter den von J. R. Geigy u. Co. in Basel dargestellten gelben Baumwollfarbstoffen aus p-Dinitrodibenzylidisulfosäure,

<sup>1)</sup> D. R.-P. 105 433 v. 11. Nov. 1898. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 99 575, 100 421 v. 6. März 1897. — <sup>3)</sup> Jahrb. 3, 438 (1893); 5, 431 (1895); 8, 425 (1898).

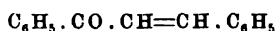
welche in dem Abschnitte „Azoxyfarbstoffe“ (s. oben S. 388) besprochen sind, befindet sich auch eine Combination mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure, welche in der Patentschrift<sup>1)</sup> formulirt wird:



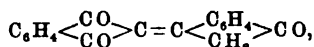
Zu den Primulinazofarbstoffen gehört das Diaminrosa verschiedener Marken von L. Cassella u. Co. Nach Angabe von H. Erdmann<sup>2)</sup> enthalten diese Producte 1-Chlor-8-Naphtol-3,6-Disulfosäure, wahrscheinlich gekuppelt mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure.

### Oxyketonfarbstoffe.

Die Oxyketonkörper, zu denen, wie man jetzt weiß, der größte Theil der natürlichen Pflanzenfarbstoffe gehört, nehmen das Interesse in stets wachsendem Maße in Anspruch und sind auch im verflossenen Jahre wieder von den verschiedensten Seiten bearbeitet worden. In Rücksicht auf den schon jetzt bedeutenden Umfang des Gebietes ist die Einführung kurzer und bezeichnender Namen für die Stammkörper eine Erleichterung für die Orientirung und daher immer zu begrüßen. Diesmal sind zwei solche Bereicherungen der Nomenclatur zu verzeichnen: für das Benzalacetophenon



schlugen St. v. Kostanecki u. J. Tambor<sup>3)</sup> wegen der gelbrothen Farbe seiner Hydroxyderivate den Namen Chalkon und zugleich eine geeignete Bezifferung zur Unterscheidung der isomeren Substitutionsproducte vor. Der Körper



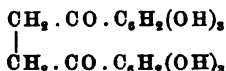
welcher in neuerer Zeit als Muttersubstanz von Farbstoffen Interesse erregte<sup>4)</sup> und durch die sehr schließenden Namen „Anhydrobisdiketohydrinden“ oder „Anhydrodiindandion“ bezeichnet wurde, ist von W. Wislicenus<sup>5)</sup> passend Bindon getauft worden.

Im Anschlusse an seine im vorigen Berichte erwähnten Beobachtungen<sup>6)</sup> hat A. G. Perkin<sup>7)</sup> eine weitere Zahl von sauren

<sup>1)</sup> D. R.-P. 100 613 v. 18. Juli 1897. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 1900, S. 5. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1921 (1899). — <sup>4)</sup> Jahrb. 7, 410, 451 (1897); 8, 465 (1898). — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2935 (1898). — <sup>6)</sup> Jahrb. 8, 469 (1898). — <sup>7)</sup> Proc. Chem. Soc. London 15, 65.

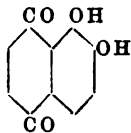
krystallinischen Alkalisalzen der Oxyketonfarbstoffe dargestellt. Die Bildung dieser Verbindungen wird als charakteristisch für Farbstoffe mit o-ständigen Hydroxylen bezeichnet. Beispiele sind: die rothgelben Alkalisalze von Quercetin, Morin u. s. w.; die violetten Nadeln von Alizarinkalium,  $C_{14}H_7O_4K$ , und von Anthragallolkalium,  $C_{14}H_7O_5K$ , ferner das in rothen Nadeln krystallisirende Purpurinnatrium,  $C_{14}H_7O_5Na$ .

Bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid mit Pyrogallol bilden sich, wie G. von Georgievics gefunden hat<sup>1)</sup> und wie schon in dem Abschnitte „Triphenylmethanfarbstoffe“ erwähnt wurde, mehrere Producte. Hier ist noch der als Digallacyl bezeichnete Körper:



anzuführen. An sich farblos, löst er sich in Alkali mit gelber Farbe; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gleichfalls gelb, wird aber bei gelindem Erwärmen, sowie auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv violett.

Verschiedene Publicationen beziehen sich auf die Naphtazarin-gruppe. Das Naphtazarin selbst, ein Dioxynaphtochinon der Formel:



war Gegenstand mehrerer Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.<sup>2)</sup> Der Farbstoff wird bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitronaphtalin bereitet. Behandelt man die „Naphtazarinschmelze“ mit saurer Zinnchlorürlösung, so entsteht eine schwer lösliche Leukoverbindung, welche direct oder als Bisulfitverbindung zur Erzeugung eines echten grünlichen Schwarz auf chromirter Wolle benutzt werden kann. — Andererseits wird durch Oxydation aus dem „Zwischenproducte der Naphtazarinbildung“ ein lichtechtes Chromschwarz erhalten. — Ferner wurden aus Naphtazarin durch Condensation mit aromatischen Aminen neue Farbstoffe erhalten, deren Chromlacke bedeutend blautichiger sind als der des Naphtazarins selbst und welche entweder als solche oder in Form ihrer Bisulfitverbindungen benutzt werden sollen<sup>3)</sup>. — Endlich läßt sich das

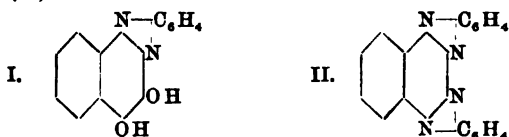
<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 20, 450. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 101 152 v. 13. März 1897; 101 525 v. 17. Nov. 1896; 101 371 v. 5. März 1898; 101 372 v. 6. März 1898; 103 150 v. 7. Nov. 1897. — <sup>3)</sup> Vgl. Jahrb. 7, 447 (1897).

„Zwischenproduct der Naphtazarinbildung“ durch Condensation mit Phenolen in neue Farbstoffe überführen.

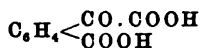
Th. Zincke u. A. Ossenbeck<sup>1)</sup> haben das i-Naphtazarin<sup>2)</sup> von Neuem bearbeitet. Dasselbe ist ein  $\alpha$ -Naphtochinonderivat der Formel I, während die isomere  $\beta$ -Verbindung II höchst wahrscheinlich nicht beständig ist, sondern wie viele  $\beta$ -Naphtochinonderivate sofort in die  $\alpha$ -Verbindung übergeht:



Hieraus erklärt es sich wohl, daß das i-Naphtazarin sowohl aus  $\alpha$ - wie aus  $\beta$ -Naphtachinon erhalten werden kann. — Mit o-Phenylen-diamin entsteht in erster Linie das Dioxynaphtophenazin (I); bei Ueberschuß des Diamins und längerer Einwirkung das Naphtodiphenazin (II):



In Natronlauge löst sich das i-Naphtazarin mit tiefblauer Farbe; die Lösung wird aber beim Stehen an der Luft bald farblos in Folge einer Oxydation, durch welche das i-Naphtazarin in Kohlensäure und Phenylglyoxylcarbonsäure (Phtalonsäure):



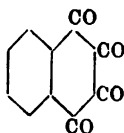
verwandelt wird.

Durch Hydrirung geht das i-Naphtazarin in Tetraoxynaphtalin (I) und weiter in Naphtopyrogallol (II) über:



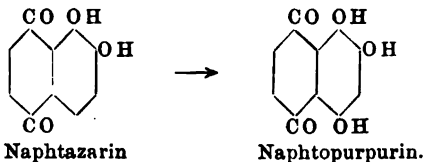
I wird sehr leicht wieder in i-Naphtazarin zurückverwandelt. — Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Chlor, wird das i-Naphtazarin in Tetraketohydronaphtalin:

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 307, 1 (1899). — <sup>2)</sup> Jahrb. 2, 493 (1892); 3, 478 (1893); 5, 138 (1895); 7, 446 (1897).



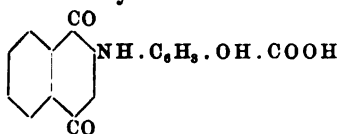
übergeführt.

Die Analogie des Naphtazarins mit dem Alizarin ist oft hervorgehoben. Einen neuen Beitrag dazu liefert eine Beobachtung von G. F. Jaubert<sup>1)</sup> über sein Verhalten bei der Oxydation. Alizarin kann bekanntlich unter Aufnahme einer dritten Hydroxylgruppe in Purpurin übergeführt werden. Ebenso geht Naphtazarin durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure in ein als Naphtopurpurin bezeichnetes Trioxynaphtochinon über, welchem auf Grund dieser Bildung mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit die dem Purpurin entsprechende Constitution zugeschrieben wird:



Letzteres bildet braunrothe Nadeln, mit Thonerde gebeizte Baumwolle färbt es karminroth, Wolle in saurem Bade braun. Die Stellung der dritten Hydroxylgruppe wurde wohl nur aus der Analogie der Bildungsweise des Purpurins geschlossen.

A. Fischer u. F. Schaar-Rosenberg<sup>2)</sup> erhielten durch Vereinigung von  $\alpha$ -Naphtochinon und 5-Amidosalicylsäure die  $\alpha$ -Naphtochinonamidosalicylsäure:

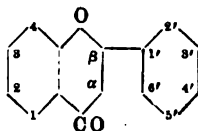


welche chromirte Wolle rothviolett färbt.

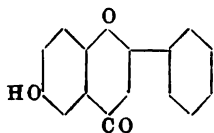
Auf dem Flavongebiete sind wieder zahlreiche synthetische Arbeiten von St. v. Kostanecki und seinen Schülern ausgeführt worden. Einige derselben ergaben statt der erwarteten Flavonkörper Derivate des isomeren Benzalcumaranons<sup>3)</sup>; auf diese kann hier nur verwiesen werden<sup>4)</sup>. Zur Erläuterung der Isomerien bei den Flavonderivaten dient das folgende Schema:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 684. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 83 (1899). — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 467 (1898). — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 309, 315, 318, 2257, 2260 (1899).

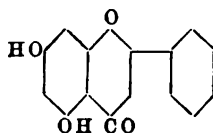




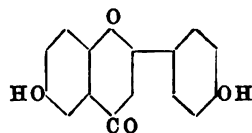
Es wurde zunächst ein 3-Bromflavon<sup>1)</sup> dargestellt; ferner die folgenden Körper<sup>2)</sup>:



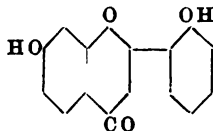
2-Oxyflavon



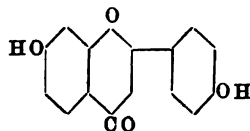
1,3-Dioxyflavon, Chrysin



2,4'-Dioxyflavon



3,2'-Dioxyflavon



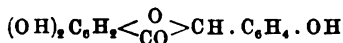
3,4'-Dioxyflavon.

Ferner zwei Derivate des  $\alpha$ -Naphthoflavons<sup>3)</sup>, das 4'-Oxy- $\alpha$ -Naphthoflavon und das 2'-Aethoxy- $\alpha$ -Naphthoflavon.

Die angewandten synthetischen Methoden können hier nicht besprochen werden; die erhaltenen Oxyflavone sind sämtlich schwach gelb gefärbt und geben gelbe Alkalilösungen; einige zeigen in alkalischer oder concentrirt schwefelsaurer Lösung schwach grüne Fluorescenz.

Von Untersuchungen über Flavonderivate des Pflanzenreiches ist Folgendes zu berichten:

Das Luteolin ist nach früheren Untersuchungen<sup>4)</sup> 1,3,3',4'-Tetraoxyflavon. A. G. Perkin<sup>5)</sup> fand, daß es bei vorsichtiger Alkalischmelze „Acetylcatechol“,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , liefert, worin er eine Bestätigung der angenommenen Constitutionsformel erblickt. Derselbe fand ferner Luteolin als Bestandtheil des Färberginster (*Genista tinctoria*); daneben einen neuen, als Genistein bezeichneten Farbstoff  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ <sup>6)</sup>. Nach den dargestellten Derivaten und dem Verhalten in der Alkalischmelze wird dem Genistein vorläufig die Formel eines Trioxyphenylketocumarans:

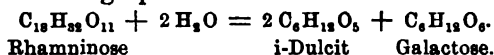


<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2951 (1898). — <sup>2)</sup> Ibid. 32, 321, 326, 1030, 1034, 1037, 1926, 2448 (1899). — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 468 (1898). — <sup>4)</sup> Jahrb. 6, 479 (1896). — <sup>5)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 242. — <sup>6)</sup> A. G. Perkin u. F. G. Newbury, Proc. Chem. Soc. 15, 179.

zugeschrieben. — Der Farbstoff des Haidekrautes (*Calluna vulgaris*) wurde mit Quercetin identificiert. — Die Blätter von *Rhus cotinus* (Fisetholz) enthalten nach A. G. Perkin<sup>1)</sup>, entgegen früherer Angabe, nicht Quercetin, sondern Myricetin; dagegen findet sich Quercetin in den Blättern von *Rhus rhodanthema*.

In den Blättern von *Eucalyptus makrorhyncha* fand H. G. Smith<sup>2)</sup> einen gelben, als Myrticolorin bezeichneten Farbstoff,  $C_{27}H_{28}O_{16}$ . Es ist ein Glycosid, welches durch Hydrolyse in Galactose und Quercetin zerfällt.

Das Rhamnetin, der Farbstoff der Gelbbeeren, findet sich in letzteren in Form eines Glycosids, des Xanthorhamnins. Letzteres liefert bei der Hydrolyse Rhamnetin und i-Dulcit (Rhamnose). Wie C. u. G. Tanret<sup>3)</sup> gefunden haben, tritt hierbei noch als drittes Spaltungsproduct Galactose auf; i-Dulcit und Galactose stammen aber ihrerseits aus einer „Saccharose“,  $C_{18}H_{32}O_{11}$ , welche beim Beginne der Hydrolyse des Xanthorhamnins entsteht und welche mit dem Namen Rhamninose belegt wird. Sie soll in folgendem Sinne gespalten werden:



Zu den Flavonen gehört vielleicht auch eine von H. Kiliani in den *Digitalis*-blättern aufgefundene gelbe Substanz, welche von Fr. Fleischer näher untersucht und als Digitoflavin bezeichnet wurde<sup>4)</sup>. Die Zusammensetzung des Digitoflavons ist  $C_{18}H_{10}O_6$ ; es enthält drei Hydroxylgruppen. Bei der Kalischmelze wurde Phloroglucin und anscheinend Protocatechusäure erhalten; durch Erhitzen mit Schwefelsäure scheint Brenzcatechin gebildet zu werden. Für die Constitution zieht Verf. die beiden folgenden Formeln in Betracht:



Aus den Rückständen von der Gewinnung des Digitalins isolierten Adrian und A. Trillat<sup>5)</sup> einen gelben Farbstoff, welcher wohl auch der Flavongruppe angehören dürfte. Das Gleiche gilt wahrscheinlich von den folgenden Körpern:

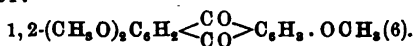
Das aus der Galangawurzel isolirte Kämpferid<sup>6)</sup> wurde neuerdings von G. Ciamician u. P. Silber<sup>7)</sup> untersucht, doch ist

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 183. — <sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. London 73, 697. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 725. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1184 (1899). — <sup>5)</sup> Compt. rend. 129, 889. — <sup>6)</sup> St. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 318 (1899). — <sup>7)</sup> Ibid. 32, 861 (1899).

die Arbeit noch nicht abgeschlossen. — Die in dem Holze des neuseeländischen Puriribaumes, *Vitex littoralis* enthaltenen Farbstoffe, welche von A. G. Perkin<sup>1)</sup> untersucht und als Vitexin und Homovitexin bezeichnet worden sind; ersteres entspricht der Formel  $C_{15}H_{14}O_7$ , letzteres  $C_{16}H_{16}O_7$  oder  $C_{18}H_{18}O_8$ . — Das von A. G. Perkin<sup>2)</sup> aus dem Ginster (*Spartium Scoparium*) isolirte Scoparin. Dasselbe geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, unter Abspaltung von Methyljodid, in einen neuen Farbstoff, Scoparein, über; durch kochende Kalilauge wird es in Phloroglucin, Vanillinsäure und eine Verbindung,  $C_9H_{10}O_8$ , gespalten, welche in der Alkalischmelze Protocatechusäure liefert. — Eine von A. G. Perkin<sup>3)</sup> aus der Baumwollblüthe isolirte färbende Materie, das Gossypetin,  $C_{16}H_{12}O_8$ .

Auf dem Gebiete der Anthrachinonderivate liegen nur wenige theoretische Untersuchungen, dagegen eine beträchtliche Anzahl von Patenten vor.

A. Bistrzycki u. D. W. Yssel de Schepper<sup>4)</sup> stellten auf synthetischem Wege eine ganze Anzahl von Anthranolderivaten dar und erhielten bei dieser Gelegenheit auch den Flavopurpurin-trimethyläther:



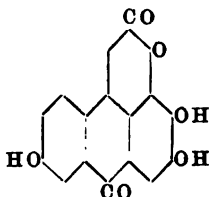
Fr. Slama<sup>5)</sup> stellte verschiedene Halogenderivate des Anthragallols dar; das Monobromderivat,  $C_{14}H_7BrO_3$ , wurde durch Erhitzen mit Aetzkali in ein Tetraoxyanthrachinon,  $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ , übergeführt, welches in grünen Nadeln sublimirt und sich in Alkali und in Schwefelsäure mit rother Farbe löst.

O. Hesse hat eine neue größere Arbeit über Rhabarberstoffe und verwandte Körper veröffentlicht<sup>6)</sup>. Danach ist zwischen Rhabarbern verschiedenen Ursprunges ein bedeutender Unterschied in der Zusammensetzung zu constatiren. Aus dem chinesischen Rhabarber, *Rheum officinale*, wurde neben Chrysophansäure, Emodin und Rhein<sup>7)</sup> ein als Rhabarberon bezeichneter Körper,  $C_{15}H_{10}O_3$  (isomer mit Emodin) isolirt, welcher, abweichend von der Chrysophansäure, in Sodalösung mit purpurrother Farbe löslich ist. Im Ganzen liegen die Ergebnisse der Arbeit mehr auf pharmaceutisch-chemischem Gebiete, weshalb hier auf weitere Einzelheiten nicht eingegangen werden kann. In einer Schlussbemerkung werden für Chrysophansäure, Emodin, Rhein und Rhabarberin Vermuthungen über die Stellung der Hydroxylgruppen im Anthra-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London 73, 697. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. London 15, 123. — <sup>3)</sup> Ibid. 15, 161. — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2790 (1898). — <sup>5)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 966. — <sup>6)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 309, 32. — <sup>7)</sup> Ueber letzteres vergl. Jahrb. 5, 507 (1895).

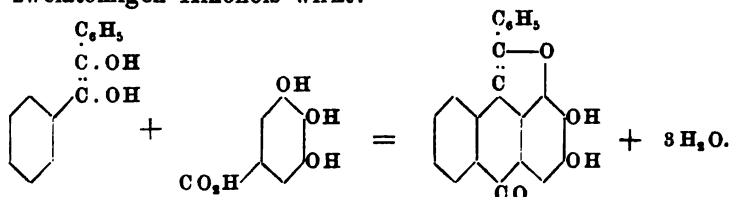
chinonmoleküle ausgesprochen, deren Berechtigung beim Mangel irgend welcher Begründung sich der Beurtheilung entzieht.

Fr. Slama<sup>1)</sup> erhielt durch Condensation von p-Cumarsäure mit Gallussäure ein „Oxystyrogallol“, welchem die Formel:



zugeschrieben wird. Es löst sich in Schwefelsäure mit rother, in Alkali mit grüner Farbe<sup>2)</sup>.

C. Graebe hat seine schon im vorigen Jahre<sup>3)</sup> kurz erwähnte Untersuchung über das Benzoingelb ausführlich publicirt<sup>4)</sup>. Seine Bildung aus Benzoin und Gallussäure formulirt er in dem Sinne, daß bei der Condensation das Benzoin in der tautomeren Form eines zweiatomigen Alkohols wirkt:



Da die chromophore CO-Gruppe nur einmal vorhanden ist, so bildet das Benzoingelb, abweichend von den eigentlichen Anthrachinonkörpern, wie das Trioxybenzophenon, gelbe Lacke. — Bei der Oxydation giebt der Farbstoff Benzoëssäure und Phtalsäure; bei der Kalischmelze wurde nur Benzoëssäure erhalten. Mit Brom giebt er ein Additionsproduct,  $C_{21}H_{12}O_4Br_2$ . Mit Hydroxylamin reagirt er nicht; durch Nitrobenzol wird er in einen stickstofffreien, in Alkali unlöslichen Körper verwandelt, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe und sehr intensiver rother Fluorescenz löst. Seine Analyse führte zu der Formel  $C_{21}H_{10}O_2$ , doch vermuthet Verf. wegen seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit, daß das Molekül ein complicirteres ist.

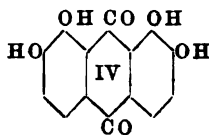
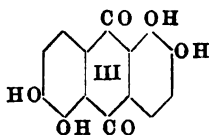
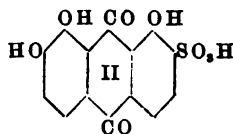
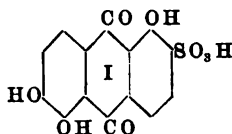
Aus der Patentliteratur ist zunächst ein Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 987. — <sup>2)</sup> Vergl. über Styrogallol: St. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3140 (1887). — <sup>3)</sup> Jahrb. 8, 475 (1898). — <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2975 (1898). — <sup>5)</sup> D. R. P. 103 860 v. 12. Juni 1898.

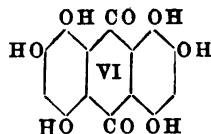
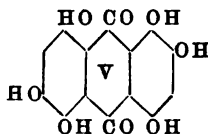
zu erwähnen, nach welchem die Regenerirung von Chromsäure aus den bei der Anthrachinondarstellung fallenden Chromoxydlaugen auf elektrolytischem Wege bewerkstelligt werden kann. Im Anschlusse hieran hat auch F. Regelsberger <sup>1)</sup> eine Mittheilung über denselben Gegenstand gemacht.

Eine Anzahl von Patenten beschäftigen sich, wie in den letzten Jahren immer, mit der Darstellung höher hydroxylierter Anthrachinonfarbstoffe, wobei aber zum Theil neue Wege eingeschlagen wurden.

Durch Verschmelzen von Anthrarufindisulfosäure <sup>2)</sup> und von Chrysazindisulfosäure (s. w. u.) mit Alkalien erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld <sup>3)</sup> die Oxyanthrarufinsulfosäure (I) bzw. Oxychrysazinsulfosäure (II):



Dieselben sind einerseits selbst als Farbstoffe zu verwerthen, andererseits gehen sie durch Verschmelzen mit Alkali in die entsprechenden Tetraoxyanthrachinone (III und IV) über. Durch Oxydation liefern sie die Alizarin-Cyanine V u. VI:

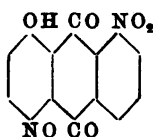


Die in diesen Berichten oft besprochene Darstellung von Polyoxyanthrachinonen durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon und Anthrachinonderivate läßt sich nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld <sup>4)</sup> durch Einhaltung niedriger Temperaturen (60 bis 120°), Anwendung schwächeren Oleums (75 bis 95 Proc. SO<sub>3</sub>) oder Zusatz bestimmter Mengen Borsäure in verschiedener Weise abstimmen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1123. — <sup>2)</sup> Jahrb. 8, 473 (1898). — <sup>3)</sup> D. R.-P. 103 686, 103 988 vom 27. Mai 1898. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 101 220 vom 6. August 1897.

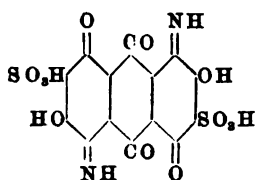
Zunächst erhält man hauptsächlich Anthrarufin, 1,5-Dioxyanthrachinon, neben wenig Chinizarin, 1,4-Dioxyanthrachinon; dann wahrscheinlich Oxychrysazin, 1,2,8-Trioxyanthrachinon(?); ferner Alizarinbordeaux, 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, und zuletzt Hexaoxyanthrachinon. Es entstehen also nach diesem Verfahren hauptsächlich binucleare Oxyanthrachinone.

Durch vorsichtige Behandlung von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure von 10 bis 15 Proc. Anhydrid erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld <sup>1)</sup> neue, sehr reactionsfähige Körper. Der aus 1,5-Dinitroanthrachinon entstehenden Verbindung ertheilt die Patentschrift die muthmaßliche Formel eines 1-Nitro-5-Nitroso-8-Oxyanthrachinons:



Der Körper giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaction; durch Einwirkung von Sulfiten entstehen wasserlösliche Sulfosäuren. Alkalische Reductionsmittel liefern 1,5-Diamido-8-oxyanthrachinon, welches durch Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl in 1,5,8-Trioxyanthrachinon übergeht. Aehnliche Producte werden aus dem 1,8-Dinitroanthrachinon erhalten.

Bei energischerer Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitroanthrachinon (Anwendung einer Säure von 10 bis 50 Proc. SO<sub>3</sub> bei 100 bis 150°, mit oder ohne Zusatz von Borsäure oder eines Reductionsmittels) entsteht die Disulfosäure eines Chinondiimids, welchem die Formel:



zugeschrieben wird <sup>2)</sup>. Auch hier verhält sich 1,8-Dinitroanthrachinon ganz analog. — Die erhaltenen Verbindungen werden durch Wasser oder verdünnte Säuren unter Abspaltung von Ammoniak in Anthradichinone <sup>3)</sup> der entsprechenden Hexaoxyanthrachinondi-sulfosäuren übergeführt.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 104282 vom 6. April 1898. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 105567 v. 20 Oct. 1897. — <sup>3)</sup> Vgl. Jahrb. 3, 504 f. (1893).

Das im vorigen Berichte erwähnte Verfahren zur Darstellung von Polyoxyanthrachinonen durch Einwirkung von Schwefelsesquioxid auf Dinitroanthrachinon<sup>1)</sup> wurde von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>2)</sup> auf eine ganze Reihe nitrirter Anthrachinonderivate ausgedehnt. Die 10 aus den  $\beta$ -Nitroverbindungen des Alizarins, Flavo- und Anthrapurpurins erhaltenen Producte färben auf Chrombeizen intensiv blau.

Für die Technik der Polyoxyanthrachinone ist ferner noch ein Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>3)</sup> von Interesse, nach welchem in den Sulfosäuren dieser Farbstoffe<sup>4)</sup> die Sulfogruppen durch Einwirkung von Reduktionsmitteln in saurer wässriger Lösung bei 100° als Schwefelwasserstoff abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden können.

Eine ganze Anzahl der im Berichtsjahre ertheilten Patente haben auch wieder die Darstellung stickstoffhaltiger Oxyanthrachinone zum Gegenstande.

Das im vorigen Jahre erwähnte Dinitrochrysazin<sup>5)</sup> haben die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>6)</sup> durch Reduction in das entsprechende Diamidochrysazin, 4,5-Diamido-1,8-Dioxyanthrachinon übergeführt, welches ungebeizte Wolle in röthlich-blauen, chromirte Wolle in grünlich-blauen Tönen anfärbt. Das isomere Diamidoanthrarufin, 4,8-Diamido-1,5-Dioxyanthrachinon färbt die Faser nicht.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.<sup>7)</sup> haben Anthraflavin und i-Anthraflavin (1,6- bzw. 1,7-Dioxyanthrachinon), die Zwischenproducte der Flavopurpurin- bzw. Anthrapurpurinschmelze, welche an sich nicht die Eigenschaften von Beizfarbstoffen besitzen, durch Sulfiren, Nitriren und Amidiren in Diamidoanthraflavin- und Diamido-i-anthraflavindisulfosäure,  $C_{14}H_2(SO_3H)_2(NH_2)_2(OH)_2$ , übergeführt. Beide sind ausgesprochene Säure- und Beizfarbstoffe (was wohl auf Orthostellung der  $NH_2$ - zu den  $OH$ -Gruppen beruht). Die sauren Färbungen sind gelbroth und gehen durch nachträgliche Behandlung mit Chromfluorid in Blauroth über; auf chromirte Wolle werden direct bordeauxrothe Färbungen erzeugt. Beide gehen durch Oxydation in Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren,  $C_{14}H_2(SO_3H)_2(OH)_4$ , über; es sind Beizen- und Säurefarbstoffe, welche mit Aluminium rothe, mit Chromfluorid violette Färbungen geben. Diamidoanthrachrysondisulfosäure liefert unter denselben Umständen Hexaoxyanthrachinondisulfosäure.

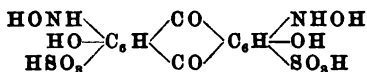
<sup>1)</sup> Vgl. Jahrb. 8, 474 (1898). — <sup>2)</sup> D. R.-P. 101 486 v. 28. Dec. 1892. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 103 898 v. 11. Juni 1897. — <sup>4)</sup> Vgl. z. B. D. R.-P. 87 729; Jahrb. 6, 485 (1896). — <sup>5)</sup> Jahrb. 8, 473 f. (1898). — <sup>6)</sup> D. R.-P. 101 138 v. 23. Juli 1897. — <sup>7)</sup> D. R.-P. 99 611 v. 31. Oct. 1897; 99 612 v. 5. Nov. 1897; 99 874 v. 12. Oct. 1897; 104 244 v. 31. Oct. 1897.

Eine Diamidochrysazindisulfosäure, isomer mit der soeben besprochenen, sowie mit der Diamidoanthrarufindisulfosäure<sup>1)</sup>, stellten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>2)</sup> aus dem Chrysazin (1,8-Dioxyanthrachinon) dar; derselben wird die Formel  $C_{14}H_2(SO_3H)_2(NH_2)_2(OH)_2$  zugeschrieben. Sie ist, gleich der Diamidoanthrarufindisulfosäure, ein blauer Säurefarbstoff für animalische Fasern, die Färbungen sind noch etwas grünstichiger als die des isomeren Anthrarufinderivates. Die tinctoriellen Eigenschaften beider werden auf die p-Stellung der OH- und  $NH_2$ -Gruppen bei gleichzeitiger Anwesenheit mindestens einer  $SO_3H$ -Gruppe zurückgeführt. — Besonders glatt läßt sich die Reduction der Dinitrochrysazin-, sowie der Dinitroanthrarufindisulfosäure zu den entsprechenden Diamidoverbindungen auf elektrolytischem Wege herbeiführen.

Dieselbe Diamidochrysazin- bzw. Diamidoanthrarufindisulfosäure erhält man nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>3)</sup> durch Behandlung von Dinitrochrysazin bzw. Dinitroanthrarufin mit einem Sulfit, wobei letzteres zugleich amidirend und sulfirend wirkt.

Auch das 1,7-Dioxyanthrachinon (Metabenzdioxyanthrachinon) läßt sich durch Sulfiren und Nitriren in eine Dinitro-1,7-dioxyanthrachinondisulfosäure überführen; sie liefert durch Reduction einen Farbstoff, welcher ungebeizte Wolle in saurem Bade violett, chromirte Wolle blau färbt<sup>4)</sup>.

Werden die Nitroanthrachinone nur partiell reducirt, so entstehen, wie R. E. Schmidt u. L. Gattermann vor einigen Jahren feststellten<sup>5)</sup>, die entsprechenden Hydroxylaminderivate. Durch dieselbe Reaction erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>6)</sup> aus den oben besprochenen Dinitrodisulfosäuren des Anthrarufins und Chrysazins die isomeren Körper:



Beide sind durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und färben ungebeizte, sowie chromirte Wolle in blauen Tönen, welche grünstichiger sind als die mit den Diamidokörpern erhaltenen.

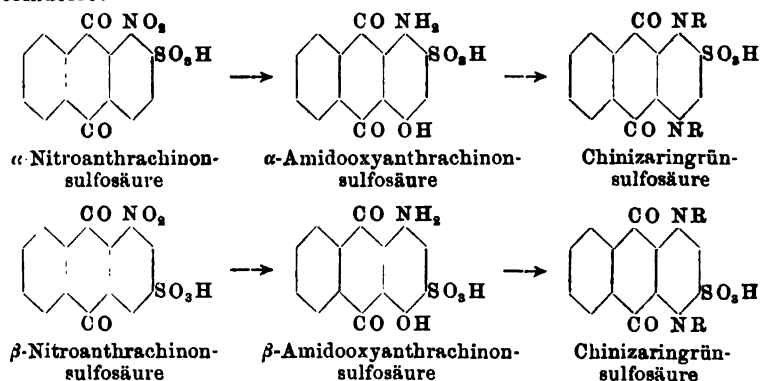
Die Reactionen, welche zur Darstellung der Polyoxyanthrachinone führen, sind von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>7)</sup> auch zur Erzeugung bromhaltiger Farb-

<sup>1)</sup> Jahrb. 8, 473 (1898). — <sup>2)</sup> D. R.-P. 100 136 v. 9. Mai 1897; 105 501 v. 15. Nov. 1898. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 103 395 v. 11. Aug. 1897. — <sup>4)</sup> Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 104 317 vom 24. Mai 1898. — <sup>5)</sup> Jahrb. 6, 484 (1896). — <sup>6)</sup> D. R.-P. 100 137 v. 31. Aug. 1897. — <sup>7)</sup> D. R.-P. 99 314 v. 25. Sept. 1897; 102 532 v. 15. Febr. 1898.



stoffe derselben Gruppe benutzt worden, und zwar entweder indem Brom bei der Bildungsumsetzung mitwirkte, oder so, daß die Ausgangskörper, ehe sie der Reaction unterworfen wurden, vorher bromirt waren. — Eine andere Function üben die Halogene bei einem derselben Firma patentirten Verfahren <sup>1)</sup>, nach welchem Diamidoanthrachinone mit Chlor oder Brom bzw. halogenentwickelnden Mischungen behandelt werden. Es entstehen dadurch wohlcharakterisirte, krystallinische Verbindungen, von denen angenommen wird, daß sie das Halogen zum Theil an Stickstoff gebunden enthalten und welche beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in werthvolle Farbstoffe übergehen.

Auch die Verfahren, durch welche aus Anthrachinonkörpern durch Einführung von Aminresten neue Farbstoffe erhalten werden, haben wieder durch einige Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld <sup>2)</sup> Erweiterungen erfahren. Dahin gehören auch zwei Patente, welche sich auf die Chinizarinringrünsulfosäure beziehen <sup>3)</sup>. Wird  $\alpha$ -Nitroanthrachinonsulfosäure mit Schwefelsesquioxyd behandelt, so geht sie nach den Untersuchungen von R. E. Schmidt u. L. Gattermann <sup>4)</sup> in die Hydroxylaminsulfosäure, und diese durch Umlagerung in p-Amidooxyanthrachinondisulfosäure über. Wird diese mit primären aromatischen Basen unter Zusatz von Reductionsmitteln erhitzt, so entsteht bei Verwendung von p-Toluidin Chinizarinringrünsulfosäure. Mit anderen Aminen werden ähnliche Farbstoffe erhalten. Aus  $\beta$ -Nitroanthrachinonsulfosäure entstehen durch Anwendung desselben Verfahrens dieselben Farbstoffe, was die Patentschrift durch folgende Formeln erläutert:



<sup>1)</sup> D. R.-P. 104 901 v. 5. Juni 1898. — <sup>2)</sup> D. R.-P. 101 805 v. 3. Sept. 1897; 101 806 v. 15. Febr. 1898; vgl. Jahrb. 6, 486 (1896). — <sup>3)</sup> D. R.-P. 101 919 v. 12. Febr. 1898; 105 634 v. 14. Dec. 1898; vgl. Jahrb. 7, 458 (1897); 8, 472 (1898). — <sup>4)</sup> Jahrb. 6, 484 (1896).

Die Condensationsproducte des Purpurins mit 1 oder 2 Mol. eines aromatischen Amins oder deren Sulfosäuren liefern bei der Einwirkung von Salpetersäure unter bestimmten Bedingungen Producte, welche die Nitrogruppe nicht im Anthrachinonkerne, sondern im Aminreste enthalten und welche kräftigere Beizenfarbstoffe sind als die Ausgangskörper<sup>1)</sup>.

### Indigo.

Die Wichtigkeit des von der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. in den Handel gebrachten synthetischen Indigos tritt immer klarer zu Tage. Um das Verfahren in einem seiner Bedeutung entsprechenden Umfange auszuführen, wird eben das Ludwigshafener Riesenwerk durch eine sehr umfangreiche Neuanlage vergrößert.

Allen denen, die sich für die Sache interessiren, wird ein Bändchen willkommen sein, welches die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. unter dem Titel „Indigo rein B. A. S. F.“ vor Kurzem herausgegeben hat. In demselben ist kurz die Technologie des natürlichen wie des künstlichen Indigos behandelt, soweit sie für die Consumenten von Interesse ist. Besonders ausführlich ist auch die Indigoanalyse besprochen; die Anwendungen des Indigos in der Färberei sind durch zahlreiche Abbildungen erläutert.

Ueber den Gährungsproceß bei der Bildung des natürlichen Indigos hat L. Bréaudat<sup>2)</sup> eine Untersuchung angestellt, welche ihn zu dem Ergebnisse führt, daß bei demselben Mikroorganismen keine Rolle spielen; vielmehr enthielten die Indigo liefernden Pflanzen eine hydrolysirende Diastase und eine Oxydase. Erstere spaltet das Indikan in Indigweiß und Indigglucin, letztere soll die Ueberführung des Indigweiß bei Gegenwart von Alkali in Indigblau bewirken. (Für diese Oxydation bedarf es doch keines Fermentes!)

Bei der Synthese des Indigos durch Erhitzen von Phenylglycin mit Alkali erhält man Leukoverbindungen — Indoxyl —, welche durch Oxydation leicht in Indigo übergehen. Wie die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.<sup>3)</sup> gefunden hat, kann man durch passende Regulirung des Luftzutrittes während der Schmelze diese so leiten, daß ein Theil der Leukokörper zu Isatin bzw. isatinsaurem Alkali oxydirt wird. Entsprechend können bei Anwendung substituierter Glycine substituirte Isatine erhalten werden.

<sup>1)</sup> Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 103 396 v. 12. März 1898. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 127, 769. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 105 102 v. 14. April 1898.

Nach einem weiteren Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.<sup>1)</sup> kann die Synthese des Indigblaus mittelst Anthranilsäure herbeigeführt werden, indem man die Säure, deren Salze oder Ester in Gegenwart von Alkali mit mehrwerthigen Alkoholen zusammenschmilzt, z. B. mit Glycerin,  $\alpha$ -Chlorhydrin, Epichlorhydrin, Acetin, ferner Glycol, Mannit, Stärkearten, Cellulose, Sägemehl. Es wird so die vorherige Ueberführung der Anthranilsäure in Phenylglycin-o-Carbonsäure<sup>2)</sup> umgangen, was für den Fall praktischer Bewährung eine erhebliche Vereinfachung der Indigosynthese in sich schliesen würde. In der Schmelze entstehen auch bei diesem Verfahren zunächst Indoxylkörper, welche nachträglich durch Oxydation in Indigo übergeführt werden.

Von weiteren Indigosynthesen ist noch Folgendes zu erwähnen. M. Konowaloff<sup>3)</sup> hat die von ihm dargestellten Homologen des Benzaldehyds<sup>4)</sup> durch Condensation mit Aceton in alkalischer Lösung in die entsprechenden Homologen des Indigos übergeführt: Dimethylindigo, Tetramethylindigo, Dimethylditertiärbutylindigo.

H. Wichelhaus<sup>5)</sup> machte neue Mittheilungen über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinindigo<sup>6)</sup>. Danach ist die Darstellung dieser grünen Farbstoffe mittelst  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylglycin so schwierig, daß die Benutzung unterbleiben mußte. Es hat sich nun gezeigt, daß nach dem Verfahren von R. Blank<sup>7)</sup> bessere Resultate erzielt werden. Der aus Brommalonsäureester ohne wesentliche Verluste herzustellende  $\beta$ -Naphthylamidoamalonensäureester lieferte 83,5 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem  $\beta$ -Naphthylindoxylsäureester. Aus diesem kann dann in günstigem Falle 54 Proc. der Theorie an Farbstoff erhalten werden. — Es sind die färberischen Eigenschaften des Productes eingehend geprüft und mit denen des Indigblaus verglichen, auch eine Tri- und eine Tetrasulfosäure dargestellt worden. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

M. Hönig<sup>8)</sup> stellte durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Indigo eine Indigotrisulfosäure dar, welche krystallinische, vom Verfasser analysirte Salze bildet.

Verschiedene Publicationen haben auch wieder die Analyse des Indigos zum Gegenstande. W. F. Koppeschaar<sup>9)</sup> weist

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. 105 569 v. 6. Aug. 1898. — <sup>2)</sup> Jahrb. 5, 514 (1895). — <sup>3)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 31, 54; Chem. Centralbl. 1899, 1, 1074. — <sup>4)</sup> Vergl. den Abschnitt „Zwischenprod. der Theerfarbenindustrie“ S. 380. — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1236 (1899); Chem. Ind. 22, 214. — <sup>6)</sup> Vergl. Jahrb. 3, 509 f. (1893). — <sup>7)</sup> Ibid. 8, 477 (1898). — <sup>8)</sup> Chem. Centralbl. 1899, 2, 1052. — <sup>9)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 1.

darauf hin, daß in Folge der Veränderung, welche sich in der Gewinnung des Indigos während der letzten Jahre vollzogen hat, die Menge des Indigroth bedeutend gestiegen ist, worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen sei. Er trennt beide, Indigblau und Indigroth, auf Grund der Löslichkeit des letzteren in Eisessig und bestimmt dann beide colorimetrisch. — Chr. Rawson<sup>1)</sup> fand in einem Java-Indigo einen gelben Farbstoff, welcher bei der Oxydationsanalyse zu hohe Resultate veranlaßt. Er empfiehlt, die zum Behufe der Analyse hergestellte Schwefelsäurelösung mit etwas Chlorbaryum zu versetzen, wobei der entstehende Niederschlag von Baryumsulfat die suspendirten Unreinigkeiten niederreißt. Indigroth will auch er colorimetrisch bestimmen. — W. Holtschmidt<sup>2)</sup> hat eine umfangreiche Abhandlung über die oxydimetrische Bestimmung des Indigotins veröffentlicht, welcher hier nur entnommen sei, daß er empfiehlt, zur Sulfirung eine Mischung von Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd zu verwenden. — R. Clauser<sup>3)</sup> hat die von J. Schneider angegebene Methode der Extraction des Indigblaus mittelst siedenden Naphtalins<sup>4)</sup> in eine handlichere Form gebracht.

A. Binz hat, zum Theil in Verbindung mit F. Rung und A. Hagenbach, Untersuchungen über die Indigoküpe veröffentlicht, welche in dem Kap. „Chemische Technologie der Spinnfasern“ besprochen sind.

### Farbstoffe unbekannter Constitution.

Im verflossenen Jahre haben die Farbstoffe des Blau- und Rothholzes eine vielseitige und erfolgreiche Bearbeitung gefunden, und es hat fast den Anschein, daß sie nicht mehr allzu lange noch den „Farbstoffen unbekannter Constitution“ zuzuzählen sein werden.

Zunächst ist eine Arbeit von J. Herzig<sup>5)</sup> zu erwähnen, welcher fand, daß Brasilin in der Kalischmelze, neben einem Resorcinderivate, entgegen den Angaben anderer Autoren, Protocatechusäure (3,4-Dioxybenzoësäure) liefert. In dem durch Oxydation des Brasilins entstehenden Brasileïn scheinen, nach Herzig's weiteren Versuchen, noch alle Hydroxylgruppen des Brasilins enthalten zu sein; es kann daher kein Chinon des Brasilins sein. — Neben dem Atomcomplexe der Protocatechusäure ist im Brasilinmoleküle der Rest der  $\beta$ -Resorcoylsäure (2,4-Dioxybenzoësäure) sicher nachgewiesen. Die vier Hydroxyl-

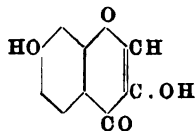
---

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 251. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 451, 475. — <sup>3)</sup> Oesterr. Chem.-Ztg. 2, 521; Chem. Centralbl. 1899, 2, 978. — <sup>4)</sup> Jahrb. 5, 515 (1895). — <sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. 19, 738.

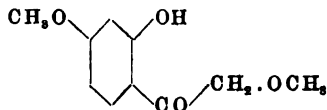
gruppen des Brasilins entsprechen denen dieser beiden isomeren Dioxyssäuren.

A. W. Gilbody und W. H. Perkin jun.<sup>1)</sup> untersuchten die Alkylderivate des Brasilins und Hämatoxylin bezw. deren Oxydationsproducte. Sie erhielten aus Trimethylbrasilin sowohl, wie aus Tetramethylhämatoxylin Metahemipinsäure, d. i. 4, 5 - Dimethoxyphthalsäure, woraus sie schlossen, daß beide einen Brenzcatechinrest enthalten, Brasilin daneben einen Resorcinrest, Hämatoxylin einen Pyrogallolrest. Dies ist anscheinend im Widerspruch mit einer älteren Beobachtung R. Meyer's<sup>2)</sup>, wonach Hämatoxylin bei der trockenen Destillation, neben Pyrogallol, Resorcin liefert; die Verfasser haben den Versuch wiederholt, konnten aber nur Pyrogallol nachweisen. Die Sache bedarf noch weiterer Aufklärung. Die Verfasser sahen sich aber in Folge dieser Feststellungen veranlaßt, Constitutionsformeln für Brasilin und Hämatoxylin, welche sie vorher aufgestellt hatten, zurückzunehmen.

W. Feuerstein und St. v. Kostanecki<sup>3)</sup> untersuchten ein von Schall und Dralle schon vor längerer Zeit dargestelltes Oxydationsproduct des Brasilins von der Formel  $C_9H_6O_4$ <sup>4)</sup>. C. Schall hat in einer späteren Arbeit für diesen Körper vermuthungsweise die Formel:

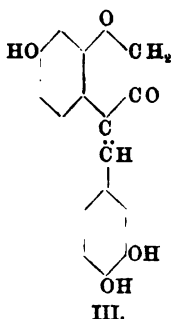
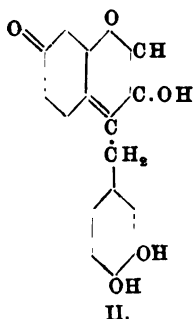
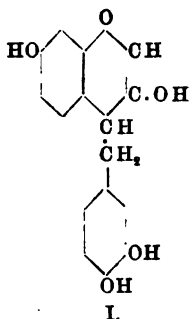


aufgestellt<sup>5)</sup>, welche nun durch die Untersuchung von Feuerstein und v. Kostanecki eine wesentliche Stütze erhalten hat; sie haben nämlich den Dimethyläther des Körpers  $C_9H_6O_4$  durch Erhitzen mit Natriumäthylat in Fisetoldimethyläther:

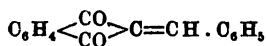


übergeführt. Daraufhin ertheilen sie dem Brasilin die wahrscheinliche Formel I, für das Brasileïn lassen sie die Wahl zwischen den Formeln II und III:

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. London 15, 27, 75, 241. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1398 (1879). — <sup>3)</sup> Ibid. 32, 1024 (1899). — <sup>4)</sup> Jahrb. 2, 498 (1892). — <sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 528 (1894).



Man erkennt, daß die Formel I der Bildung des Schall'schen Oxydationsproductes, sowie dem Auftreten von  $\beta$ -Resorcylsäure und Protocatechusäure bei der Spaltung des Brasilins Rechnung trägt. Formel II erklärt den Farbstoffcharakter des Brasileins durch die Annahme chinoider Bindung; während in Formel III das Brasilein mit dem Dioxybenzalindandion<sup>1)</sup> verglichen wird, dessen Muttersubstanz, das Benzalindandion (Diketohydrinden):



seine chromogenen Eigenschaften offenbar der Combination von Ketogruppen und Aethylenbindung verdankt, welche auch die Färbung des Indigos zur Folge hat. C. Schall<sup>2)</sup> hat sich mit diesen Anschauungen einverstanden erklärt. J. Herzig<sup>3)</sup> macht dagegen einige Bedenken geltend, da bisher für die Annahme eines präformirten Pyronrings noch kein genügender Beweis erbracht sei.

O. Hesse<sup>4)</sup> und H. Zopf<sup>5)</sup> haben auch in diesem Jahre wieder zahlreiche Flechtenarten auf ihre chemischen Bestandtheile untersucht, worauf hier aber nur verwiesen werden kann. Das Gleiche gilt von einer Untersuchung O. Widman's über die, aus verschiedenen Flechten extrahirbaren Usninsäuren<sup>6)</sup>.

Die künstliche Darstellung von Farbstoffen, deren Bildung einen Einblick in ihre Constitution nicht gewährt, bewegt sich im Berichtsjahre fast ausschließlich auf dem Gebiete der substantiven Schwefelfarbstoffe. Dabei läßt sich kaum ein anderes Leitmotiv erkennen als das Bestreben, die heterogensten Körper mit Schwefel oder leicht Schwefel abspaltenden Körpern zu verschmelzen. Es ist hier nicht möglich, die zahlreichen auf den Gegenstand bezüglichen Patente eingehend zu besprechen; die in der Anmerkung

<sup>1)</sup> Jahrb. 7, 457 (1897). — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1045 (1899). —

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 20, 461. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 58, 465. —

<sup>5)</sup> Liebig's Ann. d. Chem. 306, 282. — <sup>6)</sup> Ibid. 310, 230.

gegebene Aufzählung wird den entwickelten Eifer hinreichend charakterisieren<sup>1)</sup>. Von den zur Verwendung gebrachten Materialien seien hier beispielsweise erwähnt: Phenol und seine Homologen,  $\beta$ -Naphtol, sowie die verschiedenen Dioxynaphtaline, p-Nitro- oder Amidophenol und deren Aether, Dinitrodiphenyl-m- und p-sulfosäure, Oxydinitrodiphenylamin und dessen Homologe<sup>2)</sup>, 1, 2, 4 und 1, 2, 6-Dinitranilin, p-Nitro-o-phenylendiamin, Trinitrodiphenylamin, Azofarbstoffe, endlich Cellulosenitrate. — Die meisten der so erzielten Producte färben Baumwolle direct in brauen, grauen oder schwarzen Tönen; in einzelnen Fällen werden aber auch abweichende Färbungen erhalten. So ist das nach dem D. R.-P. 101 577 mittelst p-Nitro- oder p-Amidophenol dargestellte Product ein grasgrüner Farbstoff. — Die Ausfärbung der Baumwolle geschieht in allen Fällen in alkalischem oder schwefelalkalihaltigem Bade; es ist deshalb zuweilen gar nicht erforderlich, die Farbstoffe zu isoliren, sondern es kann die zerkleinerte, schwefelalkalihaltige Schmelze unmittelbar zum Färben benutzt werden.

Weiter sind noch zu erwähnen: ein Verfahren von L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.<sup>3)</sup>, nach welchem durch Erhitzen von Amidophenolen mit Chlorschwefel Farbstoffe entstehen, welche von den durch Einwirkung von Schwefelalkali auf Amidophenole durchaus verschiedenen sind. Man erhält so aus p-Amidophenol tief blauschwarze, aus o- und m-Amidophenol braunschwarze, aus p-Oxydiphenylamin braunviolette Farbstoffe von basischem Charakter.

H. R. Vidal<sup>4)</sup> erhielt durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Sulfanilsäure und p-Amidophenol einen blauen substantiven Baumwollfarbstoff.

Zu den vor einigen Jahren erwähnten Beizenfarbstoffen des D. R.-P. 85 390<sup>5)</sup> gehört nach H. Erdmann<sup>6)</sup> das Resoflavin

<sup>1)</sup> Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, D. R.-P. 101 541 v. 12. Oct. 1895; 102 897 v. 10. Nov. 1895. Lepetit, Dollfus u. Gansser in Mailand, D. R.-P. 101 577 v. 18. Jan. 1896. Dahl u. Co. in Barmen, D. R.-P. 101 862 v. 13. März 1897; 102 821 v. 10. Juni 1898; 105 058 v. 10. April 1898. H. R. Vidal in Paris, D. R.-P. 102 069 v. 3. Dec. 1897. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., D. R.-P. 102 530 v. 29. Aug. 1897; 105 390 v. 22. Febr. 1898; 105 632 v. 1. April 1898. The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited in Paris, D. R.-P. 103 302 v. 20. Juli 1898. L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M., D. R.-P. 103 861 v. 24. Oct. 1897; 104 283 v. 26. Juni 1898. Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P. 103 987 v. 1. Jan. 1898. —

<sup>2)</sup> Die mit diesen Körpern erzeugten Farbstoffe werden von L. Cassella u. Co. als Immedialschwarz in den Handel gebracht, und scheinen bei den Färbern besonderes Interesse gefunden zu haben. (H. Erdmann, Chem. Ind. 1900, S. 5; vergl. den Abschnitt „Chem. Technologie der Spinnfasern“.) — <sup>3)</sup> D. R.-P. 103 646 v. 8. Oct. 1897. — <sup>4)</sup> D. R.-P. 104 165 v. 25. März 1897. — <sup>5)</sup> Jahrb. 6, 488 (1896). — <sup>6)</sup> Chem. Ind. 1900, S. 9.

der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh., welches durch Oxydation der symmetrischen m-Dioxybenzoëssäure mittelst Ueberschwefelsäure in concentrirter schwefelsaurer Lösung hergestellt wird.

Schließlich ist noch eine Arbeit von J. T. Hewitt und A. E. Pitt<sup>1)</sup> zu erwähnen, welche die schon wiederholt untersuchte Condensation von Resorcin und Oxalsäure zum Gegenstande hat. Gukassianz<sup>2)</sup> hatte beim Erhitzen von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Farbstoffe erhalten, denen er die Formel  $C_{14}H_8O_5$  zuschrieb. Die Verfasser sind der Ansicht, daß er seine Analysenresultate falsch gedeutet hat. Sie geben dem Hauptproducte der Reaction, welches sie für eine Carbonsäure halten, die Formel  $C_{20}H_{14}O_7$  und stellten eine Anzahl von Salzen dar; durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhielten sie ein Triacetylacton,  $C_{20}H_8O_6(C_2H_3O)_3$ , welches durch Hydrolyse in die Triacetylsäure,  $C_{20}H_{11}O_7(C_2H_3O)_3$ , übergeht. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London 75, 518. — <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1184 (1878).



# Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

**P. Friedlaender.**

---

Das abgelaufene Jahr zeigt eine merkliche Stagnation hinsichtlich der Fortschritte auf dem Gebiete der Textilindustrien der Färberei und Druckerei. Zwar fehlt es nicht an neuen Farbstoffen und dementsprechend an neuen Druck- und Färbvorschriften, aber Verfahren von durchschlagender Wichtigkeit sind kaum zu verzeichnen und eine große Zahl derselben erfährt besser erst dann eine Besprechung, wenn sie die Weihe der Praxis erhalten haben wird.

Auch die Hochfluth der zusammenfassenden literarischen Productionen hat sich stark verlaufen, da in der That den gegenwärtigen Bedürfnissen Genüge gethan ist. Von neuen Werken sind zu verzeichnen:

C. T. Scherf: Die Kleinfärberei und ihre Nebenindustrien. Vierte Auflage, neu bearbeitet von M. Haller<sup>1)</sup>. Es behandelt in vier Abschnitten die Wäscherei, Bleicherei (beides vorzugsweise), sowie kurz die Färberei und Appretur und ist wesentlich zur Belehrung der Kleinindustriellen bestimmt.

A. Sansone: Les progrès récents dans la Teinture et l'Impression des tissus<sup>2)</sup>. Die erste Lieferung eines auf vier bis fünf Bände berechneten Werkes, das nach seinem Abschluß besprochen sei.

Von den größeren und kleineren Monographien, welche die deutschen Farbenfabriken im Interesse ihrer Farbstoffe herausgeben, verdient namentlich ein Werk der Badischen Anilin- und Sodafabrik über künstlichen Indigo (Indigo rein B. A. S. F.) Beachtung.

---

<sup>1)</sup> Leipzig 1899 bei B. Fr. Voigt. — <sup>2)</sup> Paris 1899 bei G. Carré und C. Naud.

### Spinnfasern.

Während bemerkenswerthe Untersuchungen über die natürliche Seide nicht zu verzeichnen sind, liegen über die Fabrikation der künstlichen Seide von verschiedener Seite detaillirte Mittheilungen vor. Ueber die Darstellung des ältesten dieser Surrogate, der Nitrocellulose von Chardonnet, über die schon wiederholt berichtet wurde<sup>1)</sup>, machte neuerdings noch H. Wyss-Naef<sup>2)</sup> nähere Angaben, so daß man sich jetzt von dieser Fabrikation schon ein recht präcises Bild machen kann. Eine vorläufig allerdings kaum bemerkbare Concurrenz ist diesem Product in dem jetzt fabrikmäßig hergestellten Cellulosetetraacetat von Cross und Bevan erwachsen, für dessen Darstellung eine etwas abweichende Modification von Henkel v. Donnersmarck<sup>3)</sup> vorliegt. Die Verbindung, die durch Einwirkung von Acetylchlorid und Magnesiumchlorid auf fein vertheilte Cellulose hergestellt wird, ist besonders ausgezeichnet durch ihre Löslichkeit in Nitrobenzol, Epichlorhydrin, Chloroform u. a., aus denen sie sich im durchsichtigen Zustande in Form von Fäden, Platten, Films etc. wieder abscheiden läßt, die vor Nitrocellulosemassen den Vorzug sehr viel geringerer Entflammbarkeit besitzen. Mittheilungen hierüber liegen von K. O. Weber<sup>4)</sup> vor.

Technisch wichtiger ist jedenfalls das Verfahren von H. Pauly, dem bereits im letzten Bericht eine günstige Prognose gestellt werden konnte<sup>5)</sup>, Cellulose in Fadenform aus einer Lösung in Kupferoxydammoniak abzuscheiden. Versuche nach dieser Richtung, bei denen der Schwerpunkt ja weniger in chemischer als in maschineller Ausführung liegt, sind schon vor längerer Zeit gemacht worden — anscheinend ohne Erfolg<sup>6)</sup>. In dem jetzt bereits von mehreren Fabriken hergestellten Product sind diese Schwierigkeiten überwunden und dasselbe dürfte vermöge seines ausgezeichneten Glanzes und seiner niedrigeren Herstellungskosten (weniger der natürlichen als vielmehr) der Chardonnet'schen Seide energische Concurrenz machen. Leider besitzt auch dieses Surrogat die bisher allen gemeinsame Eigenschaft, seine ohnehin nicht sehr große Festigkeit in Berührung mit warmem Wasser noch mehr zu verlieren.

Versuche, sich der natürlichen Seidenfaser nicht nur in den physikalischen Eigenschaften, sondern auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zu nähern, sind schon vor mehreren Jahren

<sup>1)</sup> Jahrb. 1897, S. 468. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 30. —

<sup>3)</sup> Franz. Pat. 280848. — <sup>4)</sup> Journ. soc. dyers and colorists 1899, S. 124. —

<sup>5)</sup> Jahrb. 8, 483. — <sup>6)</sup> Franz. Pat. 203741 vom 12. Febr. 1890; vergl. Rev. gén. mat. color. 1899, S. 86.

von A. Millar<sup>1)</sup> gemacht, der zuerst die Gelatine als Ausgangsmaterial verwandte. Eine dicke warme Gelatinelösung (2 Gelatine, 1 Wasser) wird durch Pressen aus einer feinen Oeffnung in Form von Fäden erhalten, die nach dem Trocknen in einer Formaldehydatmosphäre wasserunlöslich gemacht werden. Auch hier sind die technischen Schwierigkeiten erst kürzlich überwunden; das Product kommt unter der Bezeichnung Vandura- oder Vanduara-Seide<sup>2)</sup> in den Handel. Das Färben geschieht wegen der Empfindlichkeit gegen heisse Lösungen zweckmässig vorher in der Masse.

Eine zusammenfassende Uebersicht über sämmtliche auf dem Gebiete der Seidesurrogate bisher gemachten Versuche brachte C. Süvern<sup>3)</sup>.

Wolle. Die bekannten Verfahren, der Schafwolle durch Behandeln mit Chlor etc. einen seidenartigen Glanz zu verleihen, leiden im Allgemeinen an dem Uebelstande, daß die Faser leicht einen gelblichen Ton annimmt, der auch durch eine nachherige Behandlung mit Reductionsmitteln nur schwer entfernt werden kann<sup>4)</sup>. Eine Modification der Methode beschreibt S. Melher<sup>5)</sup>; sie besteht in einer successiven Einwirkung von verdünnter Salzsäure, Chlorkalklösung und Bisulfit.

Bei längerem Kochen mit Wasser verliert Schafwolle etwas an Gewicht. W. M. Gardner und T. Cartner<sup>6)</sup> untersuchten die in Lösung gehende Substanz, die leimartiger Natur, in Alkohol unlöslich ist und von Oxydationsmitteln nur schwierig angegriffen wird. Sie schreiben derselben eine Chrom fixirende Rolle bei dem Beizprocess der Schafwolle mit Chromaten und Säure zu.

Baumwolle. Das schon wiederholt<sup>7)</sup> geschilderte Verfahren, gewissen Baumwollsorten in Garn oder Stück durch Behandeln mit concentrirter Natronlauge und Dehnung einen seidenartigen Glanz zu verleihen, erfreut sich in der Praxis einer noch immer zunehmenden Verwendung. In chemischer und maschineller Hinsicht können die Acten dieses Processes als abgeschlossen betrachtet werden. Leider sind sie es in juristischer Hinsicht noch immer nicht und die Unsicherheit über die Rechtskräftigkeit des Thomas-Prevost'schen D. R.-P. 97664 wirkt sehr nachtheilig auf einen wichtigen Zweig der Textilindustrie. Nach Abwicklung der verschiedenen noch schwebenden Processe, in denen von fast allen maßgebenden Autoritäten interessante Gutachten abgegeben wurden, wird es am Platze sein, noch einmal hierauf zurückzukommen.

Ueber das Färben der mercerisirten Baumwolle, das wegen

---

<sup>1)</sup> D. R.-P. 88 225. — <sup>2)</sup> Journ. soc. chem. Ind. 1899, S. 16. — <sup>3)</sup> Färberztg. 1899, S. 189, 189, 208. — <sup>4)</sup> Jahrb. 6, 495; 7, 470; 8, 485. — <sup>5)</sup> Rev. gén. mat. color. 1899, S. 14. — <sup>6)</sup> Journ. soc. dyers and colorists 1898, S. 167. — <sup>7)</sup> Jahrb. 6, 493; 7, 489; 8, 483.

ihrer größeren Affinität zu Farbstoffen gewisse Vorsichtsmaßregeln erfordert, berichtet F. Kampe<sup>1)</sup>).

Ueber Pflanzenfasern anderen Ursprungs liegen wichtigere Mittheilungen diesmal nicht vor. Freunde deutschen Colonialbesitzes wird es mit Befriedigung erfüllen, daß sich gewisse Districte von Deutsch-Ost-Afrika anscheinend in hervorragendem Maße zur Cultur der Ramie (Chinagrass) eignen, die in größerem Maßstabe unternommen werden soll<sup>2)</sup>. Untersuchungen über die Festigkeit der Flachsfasern brachte A. Herzog<sup>3)</sup>. Ueber die aus Ananas isolirbaren Spinnfasern, die mit der Leinenfaser Aehnlichkeit besitzen und angeblich noch zu wenig beachtet sind, vergl. Journ. soc. dyers and colorists 1899, S. 50. Mittheilungen über die Behandlung von Stroh zum Zweck des Färbens und über die gangbarsten Färbemethoden selbst liegen von R. B. Brown<sup>4)</sup> vor.

### Färberei und Zeugdruck.

Allgemeines. Auf dem Gebiete der Schafwollfärberei sind principiell wichtige neue Erscheinungen kaum zu verzeichnen; um so eingehender ist im verflossenen Jahre die Theorie des Färbens behandelt worden. Leider kann man auch hier nicht behaupten, daß wesentlich neue Gesichtspunkte aufgestellt wurden; allmählich scheint sich doch die Erkenntniß Bahn zu brechen, daß es sich hierbei weder um rein chemische, noch um rein physikalische Prozesse handelt, sondern daß die Wahrheit bei diesen verwickelten Vorgängen in der Mitte liegt.

Auf dem Boden der chemischen Theorie steht C. Gillet<sup>5)</sup>. Derselbe geht von der bekannten Erfahrung aus, daß die sogen. sauren Farbstoffe, wie Echthroth etc., Wolle vornehmlich nur bei Gegenwart von Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ ) zu färben im Stande sind und erklärt diese Thatsache dadurch, daß diese sogen. sauren (Azo-)Farbstoffe in der That eigentlich schwach basische sind (vermöge des Complexes  $=N-NH-$ ), da man sie ebensogut als Chinonhydrazide auffassen kann. Sie werden von der Wollfaser, in welcher, wie üblich, eine Substanz vom Typus einer Amidocarbonsäure angenommen wird,  $W < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ COOH \end{smallmatrix}$ , erst dann chemisch gebunden und zwar von der Carboxylgruppe, wenn die basischen Gruppen der Faser im Färbepfand durch eine Säure gewissermaßen neutralisirt sind, und zwar um so leichter und schneller, je weniger die basischen Eigenschaften des „sauren“ Farbstoffs durch Sulfogruppen beeinflusst sind. Daher färbt Echthroth E., Naphtion-

<sup>1)</sup> Färberztg. 1899, S. 256. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 183. — <sup>3)</sup> Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 335. — <sup>4)</sup> Journ. soc. dyers and colorists 1899, S. 65. — <sup>5)</sup> Rev. gén. mat. color. 1899, S. 157.

säure-azo- $\beta$  naphtholmonosulfosäure, schneller als die analogen Combinationen mit  $\beta$ -Naphtholdi- und -trisulfosäure (Naphtholroth S, Ponceau 6 R) etc. Die Fixation wirklich basischer Farbstoffe ist hiernach ohne weiteres verständlich, weniger die der wirklich sauren, wie Eosin u. a. Hier ist Gillet zu der merkwürdigen Annahme gezwungen, daß sie stärker sauer sind als beispielsweise Sulfonaphtholazofarbstoffe; sie können nur durch die basischen Gruppen der Wolle gebunden werden.

Ähnliche Betrachtungen werden bei den Beizenfärbungen angestellt, doch würde es hier zu weit führen, die zahlreichen Fragen, die sich sofort darbieten, zu discutiren. Unter denselben Gesichtspunkten betrachtet Gillet<sup>1)</sup> auch die häufig angewandte Eigenschaft des Glaubersalzes, dem Färbebade gewisser Farbstoffe zugesetzt, egalisirend zu wirken, während A. W. Hallit<sup>2)</sup> hierin wohl mit mehr Berechtigung einen Fall des chemisch-physikalischen Gleichgewichts nach Guldberg und Waage erblickt.

Im Anschluß an eine ausführliche Untersuchung über das colloidale Verhalten von Seifenlösungen hat A. Krafft<sup>3)</sup> Betrachtungen über die Vorgänge beim Färben von Baumwolle angestellt, die zum Theil experimentell bestätigt werden konnten und geeignet sind, neues Licht auf den Färbeprocess zu werfen. Krafft weist auf die Thatsache hin, daß es sich in der Baumwollfärberei stets um Farbstoffe handelt, die entweder bereits als solche schon, oder in Verbindung mit anderen als Beizen benutzten Substanzen als Colloide auftreten. Es gelang ihm zu zeigen, daß beispielsweise die direct färbenden Baumwollazofarbstoffe in Lösung im Gegensatze zu nicht direct färbenden gut krystallisirenden, wie Fuchsin, Krystallviolett etc., kaum eine Gefrierpunkterniedrigung des Wassers herbeiführen, durch Pergamentpapier nicht diffundiren, sich aus concentrirter Lösung schleimig ausscheiden — kurz einen colloidalen Charakter besitzen. Dasselbe ist aber auch der Fall bei den zum Färben benutzten Tannaten der basischen Farbstoffe und ferner bei den Lacken der an sich schon colloidalen Oxyhydrate des Eisens, Aluminiums, Chroms und Zinns mit Beizenfarbstoffen, sowie namentlich mit deren seifenartigen Verbindungen mit den Fettsäuren des Türkischrothöls. Derartige hochmoleculare Complexe scheiden sich nun mit Vorliebe „globomorph“ in Form sphäroidaler, mikroskopischer Gebilde aus, welche in hohem Mafse die Fähigkeit des Anhaftens an Oberflächen anderer Körper, namentlich in der Wärme, besitzen. Das Färben besteht hiernach in der Ausscheidung colloidaler gefärbter Verbindungen auf und in der Faser und die Eigenschaft eines

<sup>1)</sup> Rev. gén. mat. color. 1899, S. 189. — <sup>2)</sup> Journ. soc. dyers and colorists 1899, S. 53. — <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1608.

Farbstoffe, Baumwolle direct zu färben, muß sich auch auf rein physikalischem Wege durch Untersuchung seiner Lösung constataren lassen. Derartige Betrachtungen können auch in praktischer Hinsicht zu interessanten Anregungen führen und verdienen jedenfalls weiter verfolgt zu werden.

Eine eventuelle chemische Wirkung der Baumwollfaser, die beim Färben etwa in Betracht kommen könnte, ist hier außer Acht gelassen. Daß unter Umständen die schwach saure Natur der Cellulosefaser zur Wirkung kommen kann, zeigt C. O. Weber<sup>1)</sup> an einem einfachen Versuch. Baumwolle und noch mehr structurlose aus Viscose dargestellte Cellulose wird in einer farblosen Lösung von Rhodaminbase in Benzol intensiv und ziemlich echt gefärbt, die vollständig acetylierte Cellulose (Tetraacetat) dagegen nicht; bei partieller Verseifung der letzteren tritt wieder in Folge der freien Hydroxylgruppen eine Färbung ein.

Die Zahl der sogen. directen Baumwollazofarbstoffe hat sich natürlich auch im letzten Jahre erheblich vermehrt, und es liegen wieder eine große Anzahl neuer Diamin-, Dianil-, Benzo- etc. Farbstoffe vor, über die einzeln zu berichten nicht möglich ist. Für die Fixation dieser Farbstoffe auf der Faser stehen jetzt bereits mehrere Methoden zur Verfügung, auf die schon früher hingewiesen wurde: 1. Chromiren und Kupfern auf der Faser; 2. Diazotiren auf der Faser und Combiniren mit einem Entwickler; 3. Einwirkung von Diazoverbindungen auf die gefärbte Faser.

Die Zahl der sogen. Entwickler (2), von denen bisher in erster Linie  $\beta$ -Naphthol und m-Phenylen(Toluylen)diamin in Anwendung kamen, ist neuerdings durch das Nerogen D der Berliner Actiengesellschaft vermehrt worden, das aus 1-Chlor-2,4-phenyldiamin besteht und für Sambeschwarz in erster Linie empfohlen wird, mit dem es tief blautüchtig schwarze Töne giebt, während Toluyldiamin eine mehr bräunlich schwarze Nuance liefert.

Als Diazoverbindung (3), mit der gewisse Baumwollazofarbstoffe nachträglich auf der Faser fixirt resp. nuancirt wurden, wandte man bisher vorwiegend diazotirtes p-Nitranilin an (Azophoroth, Nitrazol). Neu ist hier die Tetrazoverbindung des Nitrobenzidins, die von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel als Entwickler BN<sup>2)</sup> in den Handel gebracht wird und bei verschiedenen Farbstoffen, wie Directorange, Diaminogenblau 2 B, Carbidischwarz u. a., hinsichtlich Nuance, Tiefe und Echtheit gute Resultate liefert.

Wichtiger und principiell neu ist ein erst kürzlich erschienenenes

<sup>1)</sup> Färberztg. 1899, S. 1. — <sup>2)</sup> E. Blondel, Rev. gén. mat. color. 1899, S. 122.

Product, Solidogen A, der Farbwerke Höchst. Die wichtigsten rothen Baumwollazofarbstoffe, wie Congo, Benzopurpurin 4 B, sind bekanntlich von außerordentlicher Säureunechtheit und der Färber mußte sich mit dieser unangenehmen Eigenschaft abfinden, so gut er konnte. Solidogen besitzt nun die interessante Fähigkeit, beim Erwärmen auf einer durch Säuren blau gewordenen Congo- etc. -färbung fast die ursprüngliche Nuance herzustellen, sie säureecht zu machen. Das Product stellt eine bräunliche, ca. 40proc. salzsaure Lösung einer Base dar, die, wie es scheint, nach den Angaben des D. R.-P. 106 497 der Farbwerke Höchst aus Benzaldehyd und zwei aromatischen Basen (m-Xylidin und Aethyl-o-toluidin) hergestellt ist. Es handelt sich hier offenbar um ein ganz neues Princip der Umwandlung von Farbstoffen auf der Faser, das darin besteht, in amidhaltigen Farbstoffen Wasserstoffatome der Amidgruppen durch Aldehyd- resp. Alkohol(Hydrol)reste zu ersetzen und so Substanzen von neuen Eigenschaften zu erzeugen. Man darf erwarten, daß die Aufklärung der merkwürdigen Wirkungsweise des Solidogens noch weitere praktisch wichtige Folgen für die Färberei nach sich ziehen wird.

Das Färbevermögen einer ganzen Anzahl von Baumwollazofarbstoffen kommt namentlich bei Gegenwart von Alkali schon in der Kälte zur Wirkung, und auf dieser nicht gerade neuen Beobachtung — da man beispielsweise helle Töne auf Baumwolle schon seit längerer Zeit häufig durch einfaches Zusetzen des Farbstoffs zur Appreturmasse erzeugt hat —, ist ein Verfahren der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin<sup>1)</sup> basirt, Baumwolle in der Kälte zu färben. Die Färbungen genügen bei gewissen Farbstoffen, wie Erika, Brillantpurpurin R, Congorubin, Curcumin S, Chrysophenin G, Columbiablau, Sambesischwarz u. a., den meisten Anforderungen, und das Verfahren bietet unter Umständen praktische Vortheile. So kann man z. B. bei der Herstellung halbwoLLener Stoffe den Walkproceß mit dem Färben der Baumwolle (z. B. mit Plutoschwarz u. a. Farbstoffen) vereinigen, wodurch eine Operation wegfällt. Auch zum Ueberfärben fertiger Kleider bietet das Verfahren Vortheile.

Zu den verschiedenen Zinnoxydulsalzen, die zum Weiß- resp. Bunttätzen von Baumwollazofarbstoffen verwandt wurden, wie Zinnchlorür, essigsaures Zinnoxydul, Ferrocyanzinn u. a., ist neuerdings das Sulfocyanzinn (aus Ammoniumrhodanat und Zinnchlorür) hinzugekommen, worüber L. Caberti<sup>2)</sup> einige Angaben macht.

Von noch immer zunehmender Bedeutung für die Baumwollfärberei sind neben den directen Baumwollazofarbstoffen gegen-

<sup>1)</sup> Franz. Pat. 278 282. — <sup>2)</sup> Färberztg. 1899, S. 237.

wärtig die sogen. Schwefelfarbstoffe, namentlich seit es gelungen ist, neben schwarzen und blauen Farbstoffen dieser Gruppe auch blaue von ebenso vorzüglichen Eigenschaften herzustellen. In erster Linie kommt hier Immedialschwarz von L. Cassella u. Co. in Betracht, das dem Anilinoxydationsschwarz bei gleicher Licht-, Wasch- und Säureechtheit dadurch überlegen sein dürfte, daß es beim Färben die Faser nicht angreift. Neu ist hier namentlich Immedialblau C derselben Firma, anscheinend ein Oxydationsproduct des Immedialschwarz, das wie dieses alkalisch bei Gegenwart von Schwefelnatrium gefärbt und durch Dämpfen bei Luftzutritt oder Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird. Die Nuancen sind bei größerer Tiefe denen des Indigblaus sehr ähnlich, in helleren Tönen etwas grauer, können aber mit basischen Farbstoffen echt übersetzt werden. An Wasch- und Lichtechtheit kommt der Farbstoff dem Indigo gleich, an Reibechtheit ist er entschieden überlegen, so daß er dem natürlichen Farbstoff eine sehr merkbare Concurrenz machen dürfte.

Auf dem Gebiete der auf der Faser entwickelten Azofarben, wie p-Nitranilinroth, den sogen. Eisfarben, sind wesentliche Neuerungen kaum zu verzeichnen. Die Farbenscala derselben ist seitens der chemischen Fabriken Thann und Mühlhausen durch die Einführung des p-Nitro-o-anisidins<sup>1)</sup> vermehrt worden, dessen Diazoverbindung (im Handel als Rose naphтол) auf  $\beta$ -Naphтолgründung ein brauchbares Rosa liefert. Dieselbe Firma bringt unter der Bezeichnung Azobraunbeize eine Verbindung in den Handel, die für Braun mittelst Tetrazodiphenyl und -ditolyl vor der bisher üblichen Naphтолgründung den Vorzug größerer Echtheit und Haltbarkeit besitzen soll<sup>2)</sup>. Ein ideales „Eisschwarz“ fehlt noch. Die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Producte wurden von L. Caberti<sup>3)</sup> einer kritischen Beurtheilung unterzogen.

Nicht ohne Interesse für die Fixirung basischer Farbstoffe auf Baumwolle, die bisher bekanntlich vorzugsweise mit Tannin und Antimonsalzen erfolgte, ist eine ausführliche Arbeit von R. J. Flintoff<sup>4)</sup>. Derselbe untersuchte die Lackbildung basischer Farbstoffe mit Tannin und verschiedenen Metallsalzen und schlägt namentlich für Druckzwecke die Erzeugung von Tannin-Aluminiumlacken auf der Faser vor, die sich in vieler Hinsicht den Tannin-Antimonlacken gleichwerthig erweisen sollen. J. Barnes<sup>5)</sup> veröffentlicht eine analoge Untersuchung über die an sich gelbe, in Oxalsäure lösliche, aber durch eine warme Kochsalzpassage

<sup>1)</sup> D. R.-P. 98 637. — <sup>2)</sup> G. Forel, Rev. gén. mat. color. 1899, S. 172; H. Schmid, Färberztg. 1899, S. 99. — <sup>3)</sup> Färberztg. 1899, S. 121. — <sup>4)</sup> Journ. soc. chem. Ind. 1898, S. 321. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 15.

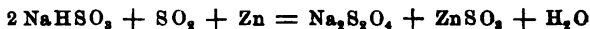


fixirbare Tanninverbindung des Titans, die sich ebenfalls zum Färben mit basischen Farbstoffen eignen würde. Bei Abwesenheit von Eisen ließen sich Titansalze auch für gewisse Farbstoffe (Alizarinorange) als Wollbeize verwenden.

Das meiste praktische Interesse erregte von allen künstlichen Farbstoffen des letzten Jahres unbedingt der künstliche Indigo, der langsam, aber stetig an Boden gewinnt. Seine Concurrenz mit dem natürlichen Product hat Folgen gehabt, die der Textilindustrie in verschiedener Hinsicht zu Gute kommen.

Naturgemäß mußte bei dem wechselnden Gehalt des Naturproductes gegenüber der stabilen Zusammensetzung des „Indigo rein“ der Badischen Anilin- und Sodafabrik oder des Höchster Indigo der analytischen Seite wieder mehr Interesse zugewandt werden. Es sei hier auf die Untersuchungen von W. F. Koppeschar<sup>1)</sup> hingewiesen, sowie namentlich auf die kritische Würdigung der bisherigen Methoden in der schon citirten Monographie der Badischen Anilin- und Sodafabrik, bei denen auch auf einen Gehalt von Indigroth die erforderliche Rücksicht genommen wird.

Eingehendere Untersuchung erfuhren ferner die verschiedenen Indigoküpen und die dabei stattfindenden Vorgänge. Hinsichtlich der Zinkstaub-, Kalk- resp. Zinkstaubnatronküpe vertreten A. Binz und F. Rung<sup>2)</sup> die von Binz schon früher<sup>3)</sup> geäußerte Ansicht, daß nicht nascirender Wasserstoff, sondern metallisches Zink (etwa unter Bildung von Indigweiß-Zink) als Ursache der Reduction zu betrachten sei. Letztere vollzieht sich bei Anwendung gleicher Mengen Natron, Zinkstaub und Indigo (B. A. S. F.) in ca. 48 Stunden fast quantitativ (ca. 96 Proc.), etwas weniger glatt in der Zinkstaub-Kalkküpe. Erwärmen bedingt Verluste durch Ueberreduction, die bei Anwendung von Hydrosulfit als Reductionsmittel nicht zu befürchten sind. Dasselbe dürfte das zur Zeit beste Reductionsmittel sein<sup>4)</sup> und seine Verwendung für Indigküpen ist in starker Zunahme begriffen. Von günstigem Einfluß hierauf ist die nunmehr endgültige Aufklärung der Vorgänge, die bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Bisulfit stattfinden<sup>5)</sup>. Man arbeitet zweckmäßig mit einer Mischung von Bisulfit und freier schwefliger Säure nach der Gleichung:



und fällt das Zink mittelst Kalkmilch. Neu ist die Beobachtung, daß sich Natriumhydrosulfit durch Kochsalz aus nicht zu verdünnten Lösungen in fester Form abscheiden läßt. Es gelingt jetzt, technisch

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 63; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1. —

<sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 489, 510. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 5, 103. —

<sup>4)</sup> J. Grossmann, Journ. soc. chem. Ind. 1898, S. 1109. — <sup>5)</sup> A. Bernthsen, Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 126.

Lösungen von 15 bis 16° B. herzustellen und damit Stammküpen, die fast 20 Proc. Indigo gelöst enthalten — ein wesentlicher Vortheil für den Küpenfärber. Noch bequemer freilich wäre die Verwendung von Indigweiss, das neuerdings als solches in den Handel kommt und einer erschöpften oder schlecht geführten Küpe nur zugesetzt zu werden braucht, was namentlich bei Waidküpen öfters angebracht ist. Mit der allgemeineren Einführung dieses Präparats — eine reine Preisfrage — würde wieder eines der Privilegien fallen, das die alte Zunft der Küpenfärber bisher als ihr heiliges Besitzthum betrachtete.

Neue Verwendungsformen hat der Farbstoff kaum gefunden. Als im Effect analog und dem Schlieper-Baum'schen Druckverfahren sogar überlegen, empfiehlt die Badische Anilin- u. Sodafabrik<sup>1)</sup> die bisherige Imprägnation der Faser mit Glucose zu unterlassen und einfach sehr feinvertheilten Indigo mit Stärke-etc. -verdickung und sehr starker Natronlauge aufzudrucken. Bei längerem Dämpfen (natürlich unter Luftabschluß) findet eine völlige Reduction statt und an der Luft entwickelt sich an den bedruckten Stellen Indigblau. Das Verfahren gestattet natürlich auch die gleichzeitige Anwendung anderer Dampffarben.

In der Anwendung des sogen. Indigosalzes (Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons) ist gegenüber der früher vorgeschriebenen Entwicklung von Indigo durch eine Natronlaugenpassage nach dem Aufdrucken ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden. Die Ausbeute an Farbstoff auf der Faser ist eine wesentlich bessere, wenn man das Salz passend verdickt, mit kalter Natronlauge versetzt und dann nach dem Aufdruck trocken kurze Zeit bei 100° dämpft<sup>2)</sup>. Auch hierbei ist eine Combination z. B. mit Alizarinfarben zulässig. Da sich herausgestellt hat, daß die Bisulfitverbindung nicht unbegrenzt haltbar ist, so bringt die Firma seit einiger Zeit unter dem Namen „Indigosalz T“ auch ein Präparat in den Handel, welches kein Bisulfit enthält und bei dessen Anwendung die Herstellung der Bisulfitverbindung dem Drucker überlassen ist.

Auf dem Gebiete der Appretur liegt diesmal nichts Bemerkenswerthes vor.

---

<sup>1)</sup> Franz. Pat. 278 376. — <sup>2)</sup> Kalle u. Co., D. R.-P. 108 722, 109 800.

# Photographie.

Von

**J. M. Eder** und **E. Valenta.**

---

In der Herstellung von Objectiven sind einige Neuheiten zu verzeichnen. So bringt die Firma Görz in Friedenau eine neue lichtstarke Serie ihres Doppelanastigmates in den Handel. Derselbe besteht aus zwei symmetrisch angeordneten, aus je fünf Linsen bestehenden Einzelsystemen und besitzt die Lichtstärke 1:5,5<sup>1)</sup>.

Der Tripleanastigmat wurde von Voigtländer in Braunschweig für Porträt- und Gruppenaufnahmen hergestellt.

Um die Wirkung der Focusdifferenz für Roth bei Objectiven für Dreifarbendruck-Aufnahmen zu paralysiren, schlägt Dr. Kämpfer<sup>2)</sup> mehrere Mittel vor, welche in der Anwendung sphärischer Lichtfilter oder Aenderung der Abweichung für Roth durch kleine Verschiebung des Abstandes der Objectivlinsen oder Ausnutzung der sphärischen Zonen der einzelnen Farben bestehen.

Die Firma Busch in Rathenow bringt an ihren Objectivsätzen „Vademecum“ zur Focuscorrection eine hinter der Irisblende einschiebbare einfache Linse, welche zur Einstellung eingeschoben und während der Aufnahme entfernt wird, an<sup>3)</sup>. Die Firma Zeiss in Jena construirte ein Objectiv, welches gestattet, Verzerrungen von Zeichnungen in beliebiger Richtung vorzunehmen und nannte dieses Instrument „Anamorphot“<sup>4)</sup>. Ferner ließ sich diese Firma einen Irisblendenverschluss patentiren (D.R.-P. 101691), welcher statt des üblichen einen Kranzes zwei Kränze von Irisplatten hinter einander so angeordnet enthält, daß ihre Ebenen sich berühren.

---

<sup>1)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 13. — <sup>2)</sup> Vortrag, gehalten in der 70. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf 1898. — <sup>3)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 373. — <sup>4)</sup> Photogr. Mitth. 1899, S. 103.

Als Hilfsmittel für photographische Aufnahmen in Innenräumen, wo die Aufstellungsdistanz eine kurze ist, empfiehlt H. Kessler die Verwendung von Spiegeln<sup>1)</sup>. Ueber den Begriff der Convergenz und Divergenz bei den Linsen berichtete Pfaundler<sup>2)</sup>. Chapman Jones<sup>3)</sup> giebt eine Zusammenstellung über die Prüfung photographischer Linsen.

Leitz construirte symmetrische Objective mit dreifach verkitteten Vorder- und Hinterlinsen<sup>4)</sup>. Görz liefs sich neue Formen von dreifach verkitteten Objectivlinsen patentiren<sup>5)</sup>.

Ein neues Specialobjectiv für Kinematographen hat auf Bestellung der englischen Firma Wrench and Son in London die Firma Voigtländer in Braunschweig construiert. Das Objectiv für die Aufnahme hat eine Oeffnung 1:7,7, jenes für die Projection eine solche von 1:2,5. Beide Objective sind symmetrisch aus zwei gleichen Hälften gebildet, von denen jede aus einem gleichschenkligen Borosilicatcrown und einem sehr leichten Jenaer Silicatflint verkittet ist. Die Brechungsindices sind entsprechend  $n_D$  gleich 1,5096 und 1,5365. Alle Flächen sind flach, so dafs sie zu mehreren gemeinsam auf einer Schale bearbeitet werden können; daher und weil die Linsen äufserst dünn und klein sind, der geringe Preis (130 Mark für den ganzen Apparat). Die Brennweiten beider Objective sind identisch und gleich 38 mm. Der Apparat ist so eingerichtet, dafs er mit einer leichten Aenderung und mit Anwendung einer Projectionslaterne auch zur Projection dienen kann<sup>6)</sup>.

Ueber die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Lichtwirkung führte O. Knoblauch<sup>7)</sup> interessante Versuche aus und stellt die Vermuthung auf, dafs das photoelektrische Zerstreuungsvermögen einer Substanz in sehr vielen Fällen durch die Oxydation des belichteten Körpers unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft herbeigeführt wird.

Metallisches Silber wird, wie Waterhouse<sup>8)</sup> constatirte, vom Lichte verändert. Wenn man nämlich eine versilberte Glas- oder Kupferplatte dem Sonnenlichte genügend lange Zeit aussetzt, erhält man ein unmittelbar sichtbares Lichtbild, welches noch deutlicher wird, wenn man die Platte Quecksilberdämpfen aussetzt oder mit einer Eisenvitriollösung und Silbernitrat entwickelt. Kupfer und wahrscheinlich auch andere Metalle verhalten sich ähnlich.

---

<sup>1)</sup> Photogr. Corresp. 1900, S. 18. — <sup>2)</sup> Sitzber. d. Wiener kais. Akad. d. Wissensch., 13. April 1899. — <sup>3)</sup> Photogr. Annual 1899, S. 61. — <sup>4)</sup> Brit. Journ. Photogr. 1898, S. 265. — <sup>5)</sup> Ibid. 1898, S. 266. — <sup>6)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 255. — <sup>7)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 1899, S. 527. — <sup>8)</sup> Brit. Journ. Photogr. 1899, S. 645.

Jodstickstoff, in wässrigem Ammoniak suspendirt, wird unter Einwirkung von Sonnenlicht in Stickstoff und Jodwasserstoff gespalten. Neben dieser Hauptreaction wird eine kleine Menge der Verbindung unter Bildung von Ammoniak und Hypojodit hydrolysirt.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf das Zustandekommen der Verbindung von Brom und Wasserstoff bei hoher Temperatur schreibt J. H. Kastle u. W. A. Beattie<sup>1)</sup>. Sie constatirten, daß die Vereinigung wahrscheinlich schon bei 100°C. vor sich geht, mit Erhöhung der Temperatur die Reactionsfähigkeit stark wächst und daß die Verbindung rascher im Lichte, als im Dunkeln vor sich geht.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln stellte V. Cordier<sup>2)</sup> Versuche an, deren Resultate in Folgendem gipfeln:

1. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Chlor wirkt auf metallisches Silber sowohl im Lichte, wie im Dunkeln fast gar nicht ein, wie denn auch bekanntlich trockenes Chlorsilber im Lichte nicht zersetzt wird.

2. Belichtung feuchten Chlors bewirkt eine Steigerung der Reactionsfähigkeit, und zwar ist diese Steigerung abhängig von der Lichtintensität, die aber in nicht allzu weiten Grenzen variiert werden darf, da sonst der nebenher vor sich gehende Reductionsproceß die Steigerung beeinträchtigt.

3. Belichtung des chlorirten Silbers im indifferenten Gasstrome führt Gewichtsabnahme herbei, aus der auf eine Zersetzung des Chlorsilbers geschlossen werden muß.

4. Wird das Chlor für sich intensiv belichtet, bevor es mit dem Silber in Berührung kommt, so tritt ebenfalls eine Steigerung der Chloraufnahme ein.

5. In gleicher Weise begünstigt der durch das Chlor hindurchschlagende Inductionsfunke die Reaction.

6. Die Reaction zwischen Kupfer und Chlor weist keine ähnliche Gesetzmäßigkeit auf.

Ueber die Lichtempfindlichkeit der Kobaltsalze finden wir im „Brit. Journ. of Photography“ eine Serie von Untersuchungen veröffentlicht.

Wenig lichtempfindlich ist, diesen Versuchen zufolge, das Hypophosphit des Kobalts, welches durch Mischen von Kobaltioxalat mit Kaliumhypophosphit erhalten wird; auch das Carbonat, Antimonat, Thiosulfat, Borat und Chromat wurden untersucht und wenig lichtempfindlich gefunden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 39 [2], 383. — <sup>2)</sup> Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien 1899. — <sup>3)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, Artikel „Einwirkung von Licht auf Kobaltsalze“, S. 126, und Referat ebendasselbst.

Copirversuche wurden mit dem Oxalat, Lactat und Ferricyanid angestellt. Das Oxalat zersetzt sich im Lichte in derselben Weise, wie Ferrioxalat unter Bildung des Oxydulsalzes und Entweichen von Kohlensäure. Das mit Oxalat oder Lactat präparierte Papier muß sehr bald verbraucht werden, da es beim Liegen unempfindlich wird. Das letztere giebt ziegelrothe Bilder<sup>1)</sup>.

Ueber Phototropie schrieb H. Biltz. Die unter diesem Namen bekannte Erscheinung, welche in einer Farbenänderung unter dem Einflusse des Lichtes und Regenerirung der Farbe im Dunkeln oder beim Erwärmen auf 80° C. besteht, wurde von Markwald an wasserfreiem Chinochinolinhydrochlorid und am Zinke'schen  $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -Ketonaphtalin beobachtet. Biltz constatirte diese Erscheinung früher bei Untersuchung einiger Aldehydphenylhydrazone, und zwar bei Kuminilosazon, Anisilosazon und Piperilosazon, welche im Lichte roth werden und im Dunkeln ihre ursprüngliche (schwach gelbe) Farbe wieder erhalten<sup>2)</sup>. Auch das Benzaldehydphenylhydrazon zeigt diese Erscheinung. Dagegen ändern beide Benzyllosazone, die Salicylosazone und das Vanilliosazon, ihre Farbe im Lichte nicht.

Dr. Wichmann<sup>3)</sup> fand, daß Rohruckerlösungen unter dem Einflusse des Lichtes schneller krystallisiren als im Dunkeln und daß bei der Belichtung auch Invertzucker gebildet werde. Jorissen<sup>4)</sup> fand, daß wässrige Oxalsäurelösungen sich im Lichte ausnahmslos zersetzen, während im Finstern, wenn die Lösung sterilisirt wurde, keine Zersetzung eintritt.

Zusätze von Schwefelsäure und Borsäure, desgleichen von Alkohol und von Mangansulfat beschleunigen die im Lichte vor sich gehende Reaction.

R. Luther constatirt, daß die Aenderung des Logarithmus der Gleichgewichtsconstanten (Affinität) einer Reaction ebenso wenig vollkommen proportional der Lichtwirkung, als deren Logarithmus ist, sondern nur annähernd. Der Genannte findet ferner auf Grund seiner Untersuchungen (Bestimmung des Oxydationspotentials von Chromaten, welche auf Silber wirken), daß die Existenz des Silbersubbromids und Chlorids im latenten Bilde in hohem Grade wahrscheinlich ist, dagegen unwahrscheinlich jene von Verbindungen, wie:  $\text{Ag}_3\text{X}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{X}_3$  etc., sowie von festen Lösungen von  $\text{Ag}_2\text{X}$  und  $\text{AgX}$ <sup>5)</sup>.

Halogensalze des Silbers in colloidalen Form stellt die „Chemische Fabrik von Heyden“ in Radebeul-Dresden aus colloidalem Silber durch Zusatz des betreffenden gelösten Halogens

<sup>1)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, Artikel „Einwirkung von Licht auf Kobaltsalze“, S. 126, und Referat ebendasselbst. — <sup>2)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900. — <sup>3)</sup> Photogr. Mitth. 1900, S. 49. — <sup>4)</sup> Chem. Centralbl. 1899, S. 139. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 680.

dar. Diese Präparate sollen zu photographischen und medicinischen Zwecken dienen. Dieselben bilden weisse bis hellgelbe Flüssigkeiten, aus denen das Halogensilber durch Zusatz von Gelatine und citronensaurem Ammonium in fester, aber noch löslicher Form fällbar ist (D. R.-P. 103406).

O. Wiener<sup>1)</sup> fand, daß auf Daguerre'schen Silberplatten, welche mit einer keilförmigen Jodsilberschicht bedeckt sind, nach gleichmäßiger Bestrahlung mit spectral zerlegtem Lichte beim Entwickeln Streifen von besonders starker Schwärzung auftreten, welche annähernd zusammenfallen mit den dunkeln Interferenzstreifen, die beim Betrachten der Schicht durch ein blaues Glas zu sehen sind.

H. Scholl führte Untersuchungen zwecks Aufklärung der Ursachen dieses Phänomens und der übrigen beim Daguerre-Process sich abspielenden Vorgänge durch<sup>2)</sup> und kam zu folgenden Resultaten: Bei der Belichtung von Jodsilberschichten mit Silberunterlage findet eine Jodirung der letzteren zu Jodsilber und zugleich eine von der äußeren Oberfläche nach unten fortschreitende Reduction des Jodsilbers zu Silber statt.

Bei diesem Process wirkt der Sauerstoff der Luft katalytisch mit. Die Entwicklungsfähigkeit Daguerre'scher Platten ist bedingt durch das an der Oberfläche befindliche reducirte Silber.

Die Daguerre'sche Platte besitzt dann eine maximale Empfindlichkeit, wenn die Bedingungen für die Reduction des Jodsilbers zu Silber möglichst günstige sind, d. h. wenn ein Bauch der stehenden Lichtwellen in der von Luft berührten Oberfläche der Jodsilberschicht liegt.

Die sogenannten Canalstrahlen, welche in evacuirten Glasbirnen sich in der ersten, der Kathode dicht anliegenden Schicht des Kathodenlichtes zeigen, haben, während die Kathodenstrahlen reducierend wirken, oxydirende Wirkungen, welche besonders an polirten Kupferplatten zu constatiren sind. A. Wehnelt<sup>3)</sup>.

Ueber die spezifische Absorption der Röntgenstrahlen von Metallsalzen schreiben A. Hébert u. G. Reynaud. Aus ihren Versuchen geht hervor, daß die Absorption mit steigendem Atomgewichte wächst.

Eine intensive monochromatische Lichtquelle für Grün erhält man, wenn man den Lichtbogen einer Quecksilberlampe durch Kaliumbichromat und Didymchloridlösung filtrirt. — Die

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Phys. 68 (N. F.), 145 (1899). — <sup>2)</sup> Ueber Veränderungen von Jodsilber im Lichte und den Daguerre'schen Process, *ibid.* 68 (N. F.), 149 (1899). — <sup>3)</sup> Wied. Ann. 1899, S. 421—426. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. Paris 21, 394—402.

Isolirung der gelben Strahlen gelingt ebenfalls leicht durch Filtration mittelst Eosinlösungen. Ch. Fabry u. Perot<sup>1)</sup>.

Ueber das Spectrum des Radiums schrieb E. Demarcay<sup>2)</sup>. Derselbe untersuchte das Spectrum einer von Curie hergestellten Probe von radioactivem BaCl<sub>2</sub> aus Uranpfecherz auf photographischem Wege und constatirte eine Anzahl neuer Linien, unter denen besonders die Linie  $\lambda = 3814,7$  A.E. stark hervortritt

Als Vergleichsspectrum für den Spectralbezirk  $\lambda = 4200$  bis  $5000$  A.E. empfiehlt Troost<sup>3)</sup> das Titanfunkenspectrum.

Eder u. Valenta<sup>4)</sup> veröffentlichten eine Reihe von spectralanalytischen, mit Hilfe der Photographie ausgeführten Arbeiten. Sie untersuchten das Funkenspectrum des Calciums und Lithiums und dessen Umkehrungs- und Verbreiterungserscheinungen und wiesen unter Beigabe heliographischer Reproduktionen von Vergrößerungen der betreffenden Erscheinungen nach, daß die von anderer Seite angenommene Verschiebung der Linien  $\lambda = 3159, 3179, 3181, 3706$  und  $3737$  in Wirklichkeit nicht stattfindet. Ferner studirten die Genannten das Spectrum des Chlors<sup>5)</sup> und Broms<sup>6)</sup> unter verschiedenem Drucke mittelst eines großen Gitterspectrographen und constatirten beim letzteren Elemente das Auftreten eines neuen Bandenspectrums, welches beim Durchschlagen des Funkens ohne Leydener Flasche durch Brom bei einem Drucke von  $45$  mm neben dem normalen Spectrum auftritt.

Eder u. Valenta gaben ferner Wellenlängenmessungen und Reproduktionen der Spectren einiger Elemente, welche als Normalspectren zur Wellenlängenbestimmung im äußersten Ultraviolett dienen<sup>7)</sup>.

B. Hasselberg<sup>8)</sup> untersuchte das Spectrum des Vanadins auf photographischem Wege und bediente sich zum Ausmessen der Platten eines von ihm construirten Messapparates.

C. Runge<sup>9)</sup> photographirte das Argonspectrum im rothen Theile von  $\lambda = 7207$  bis  $8014$ .

Exner u. Haschek<sup>10)</sup> setzten ihre „Untersuchungen über die ultravioletten Funkenspectren der Elemente“ fort und gaben Linienmessungen der Funkenspectren von Si, Be, Ti, In, Ce, La, Nd, Pr, Ge, Ga, Y, Er und Yb.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 169. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 716—717. — <sup>3)</sup> Astrophys. Journ. 1899, S. 202. — <sup>4)</sup> Denkschr. d. Wiener kais. Akad. d. Wissensch., Mathem.-naturw. Cl., 67. — <sup>5)</sup> Ibid. 68. — <sup>6)</sup> Ibid. 68. — <sup>7)</sup> Ibid. 68. — <sup>8)</sup> Akad. d. Wissensch. Stockholm 1899. — <sup>9)</sup> The Photogr. Journ. 1899, S. 281. — <sup>10)</sup> Ber. d. Wiener kais. Akad. d. Wissensch., Mathem.-naturw. Cl., 108.



Ein interessantes Verfahren der Photographie in natürlichen Farben veröffentlichte R. W. Wood. Nimmt man drei Diffractionsgitter von solchen Lineaturen, daß das Roth in dem von einem derselben entworfenen Spectrum mit dem Grün des vom zweiten und mit dem Blau des vom dritten Gitter entworfenen Spectrums die gleiche Abweichung hat und stellt diese drei Gitter neben einander vor einer Linse auf, so werden ihre Spectren neben einander fallen und man sieht das erste Gitter roth, das zweite grün und das dritte blau. Bringt man das erste und zweite Gitter zur Deckung, so sieht das Auge gelb, kommt noch das dritte hinzu, so sieht es weiß.

Es werden nun drei Negative hinter Filtern (roth, grün, blau) aufgenommen, Diapositive auf Albumin davon gemacht, mit Bichromatgelatine übergossen und getrocknet. Dann wird hinter den drei in Glas geritzten Gittern in der Sonne copirt. Beim Entwickeln mit warmem Wasser erhält man, entsprechend den Streifen der Gitter, Diffractionsbilder auf den Diapositiven. Alle drei Platten über einander gelegt, ergeben, von rückwärts beleuchtet, ein Bild des Gegenstandes in natürlichen Farben, wenn man sie durch eine Linse aus der richtigen Entfernung betrachtet. Wood<sup>1)</sup> copirt nun die drei Diffractionsdiapositive auf dieselbe Bichromatgelatineschicht und erhielt sehr beachtenswerthe Resultate! Vortheil des Verfahrens ist die Leichtigkeit, mit der man die Diagramme vervielfältigen kann, indem das fertige Chromogramm, auf eine Bichromatgelatineschicht copirt, wieder ein Chromogramm giebt etc.

Ueber Ursache und Beseitigung eines Fehlers bei der Lippmann'schen Farbenphotographie schreibt O. Wiener<sup>2)</sup>. Derselbe erörtert die Ursachen der störenden Oberflächenreflexion Lippmann'scher Bilder und die Mittel zur Beseitigung dieses Schleiers, welche im Eintauchen in Benzollösung, Aufkitten von schwachen Glasprismen auf die Oberfläche der Bilder, Abschwächen der Oberfläche u. s. w. bestehen.

Auf dem Gebiete der indirecten Photographie in natürlichen Farben hat A. Hoffmann<sup>3)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet, welches in Folgendem besteht. Es werden mittelst orthochromatischer Platten unter Verwendung der entsprechenden Farbfilter drei Negative in den Grundfarben hergestellt und von denselben Diapositive angefertigt.

Die Theilpositive werden auf im Großbetriebe fabrikmäßig hergestellten Pigmentpapieren, welche in 2proc. Chromatlösung

---

<sup>1)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 433. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. Phys. 69 [1], 526—528 (1899). — <sup>3)</sup> Prometheus 1900.

lichtempfindlich gemacht wurden, copirt und in lauwarmem Wasser auf leicht gewachsenen Glasplatten entwickelt und getrocknet.

Dann wird ohne jeden Collodiumzwischenzug das gelbe Theilbild auf Papier übertragen, auf dieses dann, nachdem es von anhängender Wachsmischung mittelst Benzin befreit wurde, wird auch das blaue Theilbild in einem Gelatinebade aufgebracht, leicht angequetscht und getrocknet. Das so entstandene grüne Theilbild wird nach dem Abwachsen in einem Gelatinebade mit dem rothen Theilbilde vereinigt. Hiermit ist das Additionsbild fertig.

Das Verfahren hat den Vortheil, daß man bei der Herstellung der Bilder mit Hülfe eines einfachen Apparates, der sogenannten Farbwage, jeder Zeit im Stande ist, den Totaleffect der drei Bilder als Farbbild zu controliren und danach die Entwicklung der Pigmentbilder zu leiten vermag<sup>1)</sup>.

Ein anderes Verfahren zur indirecten Naturfarbenphotographie, auch auf dem Principe der Zerlegung des farbigen Bildes in drei Theilbilder beruhend, theilt K. Noak<sup>2)</sup> mit. Derselbe combinirt zur Herstellung der drei positiven Theilbilder, welche auf gelatinirtes, mit Formalin gegerbtes Zeichenpapier in der Reihenfolge Roth, Gelb, Blau unter den entsprechenden Negativen copirt werden, mehrere Verfahren der Bildherstellung.

Das rothe Theilbild wird durch einen Azofarbstoff gebildet, der nach dem von Feer angegebenen Verfahren<sup>3)</sup> durch Belichtung eines diazosulfosauren Salzes bei Gegenwart eines Phenol-Alkali entsteht. Wie alle Azofarben hat auch diese den fatalen Fehler, nicht sehr lichtbeständig zu sein; man muß also vermeiden, eine solche Copie auf die Dauer directem Sonnenlicht auszusetzen. Die Präparation für das gelbe Theilbild ist der Eder'sche Bleiverstärker (Ferricyanblei, das im Lichte zu unlöslichem Ferrocyanblei reducirt wird, letzteres bildet dann mit löslichen Chromaten Chromgelb). Zum Blaudruck wird das bekannte Cyanotypverfahren benutzt.

---

H. Vollenbruch veröffentlichte eine Arbeit in der Deutschen Photogr.-Ztg. (1899, S. 83), in welcher er die günstige Wirkung der Elektrizität auf reife Bromsilbergelatine beschrieb.

Valenta<sup>4)</sup> stellte nach Vollenbruch's Angaben diesen Gegenstand betreffende Versuche an, erhielt jedoch negative Resultate.

Ueber Halogensilbergelatinetrockenplatten für Diapositive und für Projectionszwecke veröffentlichte E. Valenta<sup>5)</sup>

---

<sup>1)</sup> Siehe dieses Jahrb. 1898, S. 547 u. f. — <sup>2)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 215. — <sup>3)</sup> Ibid. 1891, S. 309. — <sup>4)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 417. — <sup>5)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 530.

eine größere Arbeit. Verfasser analysirte eine große Anzahl solcher Platten englischer, deutscher und französischer Provenienz, wobei es sich herausstellte, daß sowohl reine Bromsilbergelatineplatten, als auch Chlorbromplatten für obige Zwecke in den Handel gelangen. Auf Grund der photochemischen Untersuchung dieser Platten empfiehlt Valenta für normale Negative eine bromreiche, für flauere Negative eine bromarme Emulsion, deren Herstellung etc. genau beschrieben wird.

Die Herstellung der „Secco-Films“ (siehe dieses Jahrbuch 1898, S. 507) geschieht nach der deutschen Patentbeschreibung derart, daß das Papierblatt, welches als Träger dienen soll, zunächst eine Kautschukschicht erhält, dann wird diese Schicht mit einer Schicht von Collodion bedeckt und schließlich die als Träger für das Silbersalz dienende Gelatineschicht aufgebracht<sup>1)</sup>.

Die „Photochemische Industrie in Köln-Nippes“ bringt ein neues Negativpapier unter dem Namen „Cardinalfilm“ in den Handel, das sich, ohne dass man ein Verstärken der Schicht mit einer Gelatineschicht vornehmen müßte, nach dem Entwickeln, Fixiren, Waschen und Behandeln in einem Formalinglycerinbade direct abziehen läßt. Auf einer Glasplatte trocknen gelassen, erhält man eine ebene Film von großer Transparenz und genügender Festigkeit, welche nur wenig Neigung zum Rollen zeigt<sup>2)</sup>.

Unter dem Titel „System der Sensitometrie photographischer Platten“ wurde von J. M. Eder der k. Akad. d. Wissensch. in Wien eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand überreicht, welche wir, da sie noch nicht in extenso vorliegt, erst im nächsten Berichte besprechen wollen.

W. J. Russel<sup>3)</sup> hat in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt, daß verschiedene Körper auf die photographische Trockenplatte im Dunkeln wie Lichtstrahlen einwirken. Er führt diese Wirkung auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurück, welche bei diesen Körpern auftritt, zu denen z. B. die Metalle Mg, Cd, Zn<sup>4)</sup>, Ni, Al, Pb, Co, Bi, Sn, ferner die Terpene, die meisten ätherischen Öle, endlich Leinöl, Rüböl, Olivenöl etc. gehören, wenn sie mit (selbst nur Spuren von) feuchtigkeitthaltiger Luft in Berührung kommen. Die Bromsilbergelatineplatte ist gegen die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd so empfindlich, daß ein Stück Ford'sches Filtrirpapier, welches an sich nicht activ wirkt, wenn es mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd 1:500000 getränkt, dann getrocknet und zwei Stunden mit der Platte in Berührung gebracht wird, ein entwickelbares Bild giebt. Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes

<sup>1)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 431. — <sup>2)</sup> Brit. Journ. Photogr. 1899, S. 553; The Photogr. Journ. 1899; Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 338. — <sup>3)</sup> Siehe auch R. Colson „Einwirkung von Zink auf Trockenplatten“, Jahrg. 1897, S. 488 dieses Jahrbuchs.

erstreckt sich auch durch dünne Schichten von Gelatine, Celluloid, Guttapercha und Hartgummi.

Von Lengyel ausgeführte weitere Versuche bezüglich Wirkung verschiedener Gase auf photographische Platten ergaben, daß Wasserstoff, Aethylen, Methan, Kohlenoxyd Schwärzung verursachen, während Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Stickoxyd ohne Wirkung blieben; es wirken also nur reducirende Gase<sup>1)</sup>.

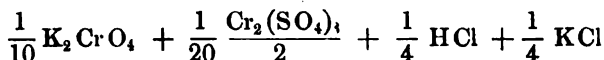
R. Abegg<sup>2)</sup> stellte Versuche über die Natur des latenten Bildes auf belichteten Bromsilberschichten an, auf Grund deren er die sogenannte „Silberkeimtheorie“ aufstellte, nach welcher bei der Belichtung photographischer Platten metallisches Silber entsteht, das bei Berührung mit Bromsilber dieses reducirt. Die sogenannte „Silbersubhaloidtheorie“ nimmt dagegen an, daß das latente Bild aus Silbersubhaloid besteht. Die Richtigkeit der Abegg'schen Silberkeimtheorie bestritt J. M. Eder<sup>3)</sup>; er wies nach, daß Salpetersäure das latente Lichtbild nicht zerstöre, selbst wenn dieselbe in solcher Concentration angewandt wird, daß metallisches Silber in kürzester Zeit gelöst werden muß. — Dieses Verhalten zeigt nicht nur Bromsilbercollodion (Eder), sondern auch Bromsilber in Gelatine (V. Schuhmann<sup>4)</sup>). Daraus folgert Eder, daß die Substanz des latenten Bildes keinesfalls metallisches Silber sein kann, welcher Ansicht sich Waterhouse<sup>5)</sup> anschließt. Auf anderem Wege gewann R. Luther<sup>6)</sup> die Ueberzeugung von der hohen Wahrscheinlichkeit der Silbersubhaloidtheorie. Derselbe führt Folgendes an:

„Belichtet man Glasstreifen, die mit gelatinefreien Silberhaloiden (bei Ueberschuß von Haloid gefällt) bedeckt sind, unter einem Scalenphotometer, bringt sie dann in eine Reihe von Lösungen, welche abgestufte Oxydationspotentiale besitzen, bei Gegenwart der betreffenden Halogenionen, so beobachtet man, daß die Lösungen oberhalb eines bestimmten Oxydationspotentials das gesammte sichtbare und latente Bild zerstören, unterhalb eines bestimmten Potentials dagegen beide Bilder unbeeinflusst lassen. Es geht daraus mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das latente und sichtbare Bild aus demselben Stoff bestehen. Derart abgestufte Oxydationsmittel stellt man sich durch Versetzen von Chromat-Chromlösungen mit verschiedenen Mengen Säure her.“

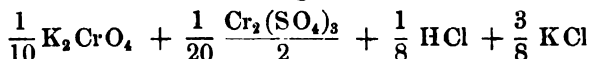
„Beim Chlorsilber wurde das sichtbare und latente Bild zerstört, d. h. in AgCl verwandelt durch eine Lösung von

---

<sup>1)</sup> Wiedemann's Ann. 66, 1162. — <sup>2)</sup> Arch. f. wissensch. Photogr. 1899, S. 15. — <sup>3)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 276, 332, 403, 650. — <sup>4)</sup> Ibid. S. 332, 463, 650. — <sup>5)</sup> Anthony's photogr. Bull., Eder's Jahrb. 1900, S. 83. — <sup>6)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 584; Ausführl. s. Zeitschr. f. phys. Chem.

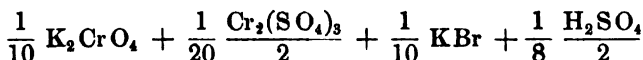


im Liter mit dem Oxydationspotential von ca. 1,5 Volt, dagegen intact gelassen durch eine Lösung von

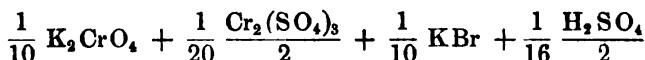


im Liter mit dem Oxydationspotential von ca. 1,4 Volt.“

„Beim Bromsilber bleicht eben noch eine Lösung, die zusammengesetzt ist aus:



im Liter, mit dem Oxydationspotential ca. 1,2 Volt, während eine andere Lösung aus:



im Liter, mit dem Oxydationspotential ca. 1,1 Volt, beide Bilder intact liefs.“

Aus diesen und ähnlichen Versuchen folgert Luther mit großer Wahrscheinlichkeit, daß — wenigstens für gelatinefreies AgBr und AgCl — sowohl das sichtbare wie das latente Bild aus Subhaloiden von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{X}$  besteht.

Was die Wirkung verschieden farbigen Lichtes auf Bromsilberplatten anbelangt, so fand J. Precht<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen unter Benutzung von Landolt'schen Strahlenfiltern (Ber. Berl. Akad. d. Wissensch. 1893, S. 923) für Roth = 1, Gelb = 5, Grün = 27, Hellblau ( $\lambda = 498 - 488$ ) = 716 und Dunkelblau ( $\lambda = 478 - 410$ ) = 40 140.

Ueber den Zusammenhang zwischen orthochromatischer Wirkung und der „charakteristischen Curve photographischer Platten“ stellte J. M. Eder<sup>2)</sup> Versuche an und kam zu dem Schlusse, daß eine orthochromatische Platte dann correcte Negative liefern wird, wenn sie in der Region ihrer Farbensensibilisirung bei zunehmender Lichtintensität eine Schwärzungszunahme beim Entwickeln erfährt, welche annähernd proportional der Schwärzungszunahme des reinen Bromsilbers bei weißem (oder besser blau-violetttem) Lichte ist, oder: die charakteristische Schwärzungscurve einer orthochromatischen Platte, unter dem Einflusse jenes Lichtes, für dessen Strahlen sie empfindlich gemacht wurde, muß jener, welche die Platte hinter blauem Glase belichtet beim Entwickeln giebt, parallel sein.

<sup>1)</sup> Arch. f. wissensch. Photogr. 1899. — <sup>2)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 535.

E. Valenta setzte seine Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen von verschiedenen Theerfarbstoffen für Bromsilber<sup>1)</sup> fort und studirte das Verhalten einer grossen Anzahl wohlcharakterisirter Verbindungen<sup>2)</sup>. Interessant ist das Verhalten der von Monnet und Koetchet hergestellten Sacchareine<sup>3)</sup>, welche bezüglich Constitution mit den Phtaleinen grosse Aehnlichkeit zeigen. Diese Aehnlichkeit erstreckt sich denn auch in der That auf das Verhalten als Sensibilisatoren. Untersucht wurden das Saccharein des Tetrabromresorcins, das Saccharein des Diäthyl-m-Amidophenols, sowie das acetylrte Product dieses Körpers und das Sulfurein des Diäthyl-m-Amidophenols. Mit Aethylviolett erhielt Valenta bei Gelatine- und Collodion-emulsionsplatten sehr kräftige Bänder (von C bis D und bei D $\frac{1}{2}$ , E). Säureviolett 4B erwies sich nur bei Collodionplatten als guter Sensibilisator (Band von C über E reichend, Max. bei D). Von den übrigen 55 untersuchten Farbstoffen der „Badischen Anilinu. Sodafabrik“ erwiesen sich die Nigrosine als brauchbar. Drei der untersuchten Nigrosine sind Sulfosäuren und wirkten bei Collodionemulsion kräftig. Indulin rothstichig (Ammonsalt der Sulfosäure) ergab bei Collodionemulsionen ein kräftiges Band von D bis E reichend mit dem Max. D $\frac{1}{2}$ , E.

Nach Eberhard muß ein Farbstoffgemisch, wenn es als Sensibilisator für Trockenplatten dienen soll, folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Farbstoffe dürfen weder chemisch auf einander wirken (gegenseitige Zersetzung und Entfärbung);

2. noch auch physikalisch (Ausscheidung der einen Substanz durch die andere);

3. das Gemisch der Farbstoffe darf nicht auf die Platten selbst zersetzend wirken und z. B. Schleier erzeugen;

4. die Farbstoffe müssen das Bromsilber in der Weise empfindlich machen, daß nicht zu verschiedene Lichtintensitäten und Belichtungszeiten für die beiden Strahlengattungen nöthig sind, um eine correcte Aufnahme zu erhalten, d. h. es müssen sowohl beide Schwellenwerthe, als auch die Zunahme der Schwärzung für beide Strahlenarten nahezu gleich sein;

5. die Farbstoffe müssen derartige Absorptions- und Sensibilisierungsbänder haben, daß erstere nicht mit letzteren zusammenfallen und durch die Absorption des einen Farbstoffes die Wirkung des anderen geschwächt oder gar aufgehoben wird. Nur in dem Falle, daß die Absorption des einen Farbstoffes ganz wesentlich schwächer als die Sensibilisierungskraft des anderen

<sup>1)</sup> Siehe dieses Jahrb. 8, 501 (1898). — <sup>2)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 30 u. 336. — <sup>3)</sup> Jahrb. 7, 432 f. (1897).

ist, schadet ein solches Uebereinanderfallen der beiden Wirkungen nichts.

Eberhard empfiehlt zur Erzielung eines nahezu geschlossenen Bandes ein Gemenge von Cyanin, Acridingelb und Eosin oder Acridingelb, Chinolinroth und Cyanin zu verwenden<sup>1)</sup>. Der Genannte veröffentlichte ferner eine Arbeit über die sensibilisirende Wirkung zahlreicher Farbstoffe<sup>2)</sup>, unter denen das Cyclamin (Band von C<sup>1</sup>/<sub>3</sub> D bis D<sup>1</sup>/<sub>2</sub> C, Max. D<sup>1</sup>/<sub>3</sub> E), die Glycinfarbstoffe von Kinzelberger in Prag das Carbidischwarz BO, welches als kräftiger Rothsensibilisator (Band von B bis E, Max. C bis B) bemerkenswerth ist, und das Azomauve B von Oehler in Offenbach, welches ein kräftiges Band von B bis D<sup>1</sup>/<sub>2</sub> E, Max. C bis C<sup>1</sup>/<sub>2</sub> D giebt, zu erwähnen wären.

Das Kinzelberger'sche Glycinroth wurde von E. Valenta zum Sensibilisiren von kornlosen Bromsilbergelatineplatten für den Lippmann-Proceß empfohlen; es arbeitet nach dem Genannten kräftiger als das Glycincorinth derselben Firma<sup>3)</sup>.

Die chemische Fabrik auf Actien vorm. Schering in Berlin und die Hauff'schen Werke in Feuerbach bei Stuttgart bringen ein neues Entwicklerpräparat unter dem Namen „Adurol“ in den Handel. Das „Adurol Schering“ ist ein Monobromderivat des Hydrochinons und hat vor diesem den Vortheil, daß es, ohne Verwendung kaustischer Alkalien zur Herstellung des betreffenden Entwicklers, rascher arbeitet und dabei doch eine gleichmäßige Kräftigung von Licht und Schatten bewirkt, und daß es vermöge seiner Löslichkeit gestattet, bei Ausschuß von ätzenden Alkalien concentrirte fertig gemischte Entwickler herzustellen.

Für das Monochlorhydrochinon, welches die Firma Hauff in Feuerbach darstellt und als „Adurol Hauff“ in den Handel bringt, gilt dasselbe<sup>4)</sup>.

Alkalischer Brenzcatechinentwickler wird durch Fixirnatron in seinen entwickelnden Eigenschaften für Bromsilber wenig gestört, wie Hanneke in Berlin fand. Man ist im Stande, den Fixirnatrongehalt eines Brenzcatechinentwicklers soweit zu steigern, daß während der Entwicklung des Bildes dasselbe gleichzeitig fixirt wird.

Dieses Verfahren wurde der Firma Ellon u. Co. patentirt und es wird das Präparat als „Elkonal F“ von der genannten Firma in den Handel gebracht. (Nach unserer Ansicht ist die neue Methode sehr bedenklich. Man weiß, daß die Entwicklungsdauer

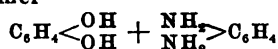
<sup>1)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 251. — <sup>2)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 81 u. 142. — <sup>3)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 539. — <sup>4)</sup> Gutachten der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien vom 27. Mai 1900; siehe auch Photogr. Corresp. 1900, S. 464.

von der Expositionszeit, der Beleuchtung und Art des Objectes, der Temperatur des Entwicklerbades und manchen Nebenumständen abhängt; der Fixierungsproceß verläuft in seiner Weise selbständig und das rasche Unterbrechen oder andauernde Fortsetzen des Entwicklungsprocesses, welches in der Hand des sachverständigen Photographen unendlich viel zum Gelingen einer schönen Matrice beiträgt, wird unmöglich. — Die Referenten<sup>1)</sup>.

Aehnlich wie nach D. R.-P. 50 265 die  $\alpha, \beta$ -Amidonaphtolsulfosäuren lassen sich die aus Azofarbstoffen der  $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtolsulfosäuren durch Reduction darstellbaren  $\alpha_1 \beta_4$ -Diamido- $\alpha_4$ -naphtolsulfosäuren, insbesondere die  $\alpha_1 \beta_4$ -Diamido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure, die  $\alpha_1 \beta_4$ -Diamido- $\alpha_4$ -naphtol- $\alpha_3 \beta_3$ -disulfosäure, sowie die  $\alpha_1 \beta_4$ -Diamido- $\alpha_6$ -naphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure als Entwicklerpräparate verwenden. Gustav Schultz, D. R. P. 101 953.

Ueber die Entwicklereigenschaften einer neuen Verbindung von Hydrochinon mit p-Phenylendiamin berichten die Gebrüder Lumière in Lyon<sup>2)</sup>.

Gebrüder Lumière stellten durch directe Einwirkung von Hydrochinon auf p-Phenylendiamin eine krystallisirte Verbindung her, welche der Formel



entsprechend zusammengesetzt ist und das Aussehen weißer Schuppen von 194 bis 195° C. Schmelzpunkt besitzt.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol wenig, dagegen leicht löslich in Aceton und Alkalien und wird von Gebr. Lumière unter dem Namen „Hydramin“ in den Handel gebracht. Als beste Vorschrift empfehlen die Gebr. Lumière einen aus Hydramin, Natriumsulfit, Aetzlithion und Wasser bestehenden Entwickler für Bromsilbergelatineplatten. Der Entwickler hat den Vorzug vor Hydrochinon, daß selbst kleine Mengen von Bromkalium verzögernd wirken.

Andresen<sup>3)</sup> widerlegt die von J. Precht gemachte Angabe, daß es gleichgültig für die Wirkung eines Entwicklers sei, ob das Alkali an Kohlensäure oder an die Hydroxylgruppe gebunden ist, an der Hand von Experimenten und kommt zum Schlusse, daß Entwicklersubstanzen, in welchen die Entwicklersubstanz neben Alkalicarbonat besteht, eine geringere Alkalität haben als solche, in denen die Entwicklersubstanz als Phenolat enthalten ist. Die Alkalität ist aber von fundamentaler Bedeutung für deren Reduktionsvermögen. Auch der von Precht aufgestellte Satz, daß alle Entwicklersubstanzen die gleiche entwickelnde Kraft

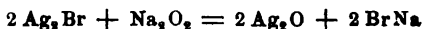
<sup>1)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 469. — <sup>2)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 22. — <sup>3)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 211.



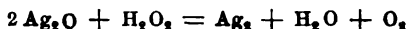
besitzen, wurde von Andresen experimentell widerlegt, der auch die Entwicklungsversuche mit saurer Diamidooxydiphenyllösung, welche Precht beschrieb, wiederholte und die Precht'schen Resultate nicht bestätigt fand.

Eder<sup>1)</sup> bestimmte durch Messung mittelst des Mikrophotometers ziffernmäßig den Schleier des Bildes, der beim Entwickeln mit verschiedenen Entwicklern zu Stande kommt. Nach seinen Messungen ist ein Schleier, welcher die Schwärzung 0,1 (d. i. der Logarithmus der Undurchlässigkeit für Licht = 1,26) aufweist, durchschnittlich ganz unschädlich in der Praxis und als sehr gering zu bezeichnen. Auch Schleier von der Schwärzung = 0,2 (d. i. Logarithmus der Undurchlässigkeit gegen Licht = 1,6) ist noch nicht störend und die Platten können immer noch als genügend klar arbeitend bezeichnet werden, während Schleier mit einer größeren Schwärzung als 0,3 (d. i. Logarithmus der Undurchlässigkeit gegen Licht = 2,0) schon als mittelmäßig schleierig zu bezeichnen wären, und Schwärzungen von 0,6 und 0,7 (d. i. Logarithmus der Undurchlässigkeit = 4 und 5) schon sehr starke Schleier repräsentiren, welche die Copirdauer sowie die Gradation der Negative schon stark beeinflussen.

Ueber die entwickelnden resp. abschwächenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes stellte Andresen<sup>2)</sup> sehr interessante Versuche an. Derselbe constatirte, daß eine alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  1 bis 2 Mol.  $\text{NaOH}$  enthält, in 5 bis 10 Minuten 12<sup>o</sup> Schreiner auf einer im Sensitometer belichteten Trockenplatte klar entwickelt. Andresen nimmt die Bildung von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in der Flüssigkeit an, welches auf das latente Lichtbild nach den Gleichungen:



und



einwirkt. Andererseits wirkt eine salzsäurehaltige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd auf das photographische Silberbild als Abschwächer. Dieses merkwürdige Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes ist vielleicht praktisch nicht von Bedeutung, aber vom photochemischen Standpunkte aus gewiß sehr interessant.

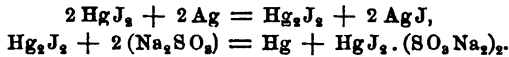
Als Fixirmittel für Bromsilbergelatinetrockenplatten wird unter der Bezeichnung „saures wasserfreies Natriumthiosulfat“ ein Präparat von Gebr. Lumière statt des gewöhnlichen Fixirnatrons empfohlen, welches wahrscheinlich ein Gemenge von Natriumthiosulfat und Natriumbisulfit darstellt, dasselbe härtet zugleich die Gelatine<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 529. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 260. — <sup>3)</sup> Photogr. Rundsch. 1899, S. 229.

Von mehreren Seiten wurden neue „Verstärker“ für Bromsilbergelatine in den Handel gebracht.

Gebr. Lumière in Lyon bringen ein Gemenge von Quecksilberjodid und Natriumsulfit in den Handel, welches in Wasser gelöst einen Verstärker für Bromsilbergelatinenegative darstellt.

Die bei der Verstärkung vor sich gehenden Processe lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Das Bild wird nach dem Verstärken gewaschen und das AgJ mittelst eines Entwicklers reducirt, da sonst Gelbfärbung eintreten würde<sup>1)</sup>.

Als Verstärker für Bromsilbergelatinenegative, sowie als Tonbad für Bilder auf Bromsilbergelatinepapier eignet sich nach J. M. Eder<sup>2)</sup> eine Lösung von Kupfervitriol und Ammoniumcarbonat in Wasser, welche mit einer solchen von Kaliumferricyanid ersetzt wurde und der nachträglich noch so viel Ammoniumcarbonat zugefügt wurde, daß eine klare blaue Flüssigkeit resultirt.

Diese Lösung verstärkt langsam und gleichmäßig; Bromsilberdrucke nehmen darin erst einen braunen, dann einen rothen Ton an.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin bringt einen Verstärker für Bromsilbergelatinetrockenplatten auf den Markt, welcher sehr gleichmäßig verstärkt und dessen Herstellung der genannten Gesellschaft patentirt wurde. Das Präparat führt den Namen „Agfa-Verstärker“<sup>3)</sup> und kann dargestellt werden durch Auflösen von Quecksilberrhodanid mit einem Rhodanid der Alkaligruppe, des Ammoniums, bezw. der Gruppe der alkalischen Erden am besten in solchen Verhältnissen, daß die Menge der zuletzt genannten Rhodanide etwas größer ist als diejenige, welche sich zur Bildung der Doppelsalze aus äquimolekularen Mengen der Theorie nach berechnet. Der Ueberschuß von Alkalirhodanid wirkt nicht nur lösend auf die an und für sich schwer löslichen Doppelsalze von 1 Mol. Mercurirhodanid und 1 Mol. Alkalirhodanid, und gestattet daher die Darstellung concentrirter Lösungen der Doppelsalze, sondern er macht auch die Lösungen dieser Doppelsalze, welche an und für sich leicht dissociiren, haltbarer. Bei weiterer Ausbildung dieses Verfahrens hat sich nun gezeigt, daß man an Stelle der Doppelsalze des Mercurirhodanids mit Rhodaniden auch Doppelsalze des Mercurirhodanids mit Chloriden anwenden kann bezw. gemischte Doppelverbindungen mit den vorgenannten Alkalirhodaniden und -chloriden. Die Verwendung

<sup>1)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 26. — <sup>2)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 537. — <sup>3)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 99.

dieser Doppelsalze erfolgt in der gleichen Weise wie diejenige der Rhodaniddoppelsalze.

J. M. Eder stellte Versuche über den Schwärzungseffect verschiedener Verstärker für das photographische Silberbild auf Bromsilbergelatineplatten an. Er untersuchte den Quecksilberchloridbromkaliumverstärker mit darauf folgender Sulfitschwärzung, den Lumière'schen Jodquecksilbernatriumsulfilverstärker und den Andresen'schen Agfaverstärker (siehe oben), indem er Bromsilbergelatineplatten in Scheiner's Sensitometer belichtete, entwickelte etc. Die Zunahme der Opacität der Bildfelder wurde mittelst des Hartmann'schen Instrumentes genau gemessen. Es ergab sich aus diesen Messungen, daß die heute am häufigsten benutzte Verstärkung mit Quecksilberchlorid und Bromkalium empfehlenswerth sei, jedoch die Verwendung des Agfaverstärkers wegen seiner Einfachheit und der Möglichkeit, größere Schwärzung zu erzielen, als Fortschritt zu bezeichnen ist<sup>1)</sup>.

Die interessante Wirkung, welche Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung auf das Silber photographischer Bilder auszuüben vermag, wurde in diesem Jahrbuche im Jahrg. 1898, S. 507 von uns besprochen, wie auch die Erklärung dieses Processes, welche Gebr. Lumière gaben.

N. Schönchen<sup>2)</sup> erklärt die Wirkungsweise des Ammoniumpersulfats als Abschwächer in der Weise, daß dasselbe in Ammoniumsulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff (in Form von Ozon) zerfällt, welcher das Silber des Bildes oxydirt, das sich dann mit der Schwefelsäure zu Silbersulfat verbindet. Deshalb ist anfangs ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Ammoniumpersulfatlösung nothwendig, um die Reaction einzuleiten.

Uebermäßig mit Quecksilber verstärkte Bromsilbergelatineegative lassen sich ebenfalls leicht mit Hilfe von Ammoniumpersulfat abschwächen, auch kann das Persulfat in 1 proc. ammoniakhaltiger Lösung, welche nur wenig auf das Silberbild einwirkt, als Mittel zur Entfernung von Gelbschleier dienen. Namias<sup>3)</sup>.

Ammoniumpersulfat wirkt im Entwickler für Platinbilder (Kaliumoxalatlösung) in der Weise, daß harte Copien entstehen. Janko<sup>4)</sup>.

Namias<sup>5)</sup> empfiehlt eine verdünnte Kaliumhyperpermanganatlösung (0,5 pro Mille), welche Schwefelsäure enthält, als Abschwächer für Silberbilder. Das Negativ färbt sich hierin braun und muß mit einer schwachen Oxalsäurelösung (1 proc.) geklärt werden. Namias zieht diesen Abschwächer dem Persulfat-

<sup>1)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 595. — <sup>2)</sup> Photogr. Rundsch. 1899, S. 152. — <sup>3)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 146. — <sup>4)</sup> Photogr. Mitth. 36, S. 56. — <sup>5)</sup> Ibid. 1899, S. 386.

abschwächer vor (derselbe wirkt gut; die Wirkung steht in der Mitte zwischen jener des Persulfatabschwächers und jener des Farmer'schen Abschwächers. E. u. V.).

Bezüglich der verschiedenen Copirverfahren sind einige Neuerungen zu verzeichnen. In erster Linie ist es das Celloidinpapier, welches den übrigen Copirpapieren, was die Gröfse des Verbrauches anbelangt, den Rang abzulaufen beginnt. Auch die Fachphotographen, welche früher fast ausnahmslos Albuminpapier benutzten, sind zum Theil zum Celloidinpapier übergegangen, dessen Vorzüge (grofse Empfindlichkeit, Brillanz der Copien etc.) heute auch in diesen Kreisen Würdigung finden.

A. Blanc empfiehlt zur Herstellung von Aristo (Chlorsilbergelatine)papier Emulsionen mit sehr kleinem Gehalte an Chlorsilber und benutzt als Chlorid das Kobaltsalz<sup>1)</sup>. Ferner setzt er der Emulsion eine schwache Schellackemulsion zu, welche letztere die Haltbarkeit im günstigen Sinne beeinflussen soll. Wie Valenta<sup>2)</sup> nachwies, sind solche Emulsionspapiere gegenüber normalen Aristopapieren sehr unempfindlich, im frischen Zustande sogar unempfindlicher als Albuminpapier, wenngleich sie sehr brillant copiren.

Oscar Raethel bringt unter dem Namen „selbsttonendes Celloidinpapier“ ein Celloidinpapier in den Handel<sup>3)</sup>, welches Goldsalze in der Emulsion enthält und daher beim Behandeln im Fixirbade getont wird; dadurch fällt die Manipulation mit Tonbädern fort. Nach der Photogr. Chronik enthält dieses Papier Chlorgoldbaryum, welches Salz den Fehler der geringen Empfindlichkeit, den Collodionauscopiremulsionen durch Zusatz von Goldchlorid erleiden, wesentlich verringert.

P. Hanneke<sup>4)</sup> giebt Vorschriften zur Bereitung von Chlorsilbergelatineemulsion für Diapositive. Diese Emulsion ist eine Chlorocitratemulsion und wird erhalten, indem man 12,5 g Gelatine in 180 ccm Wasser quellen läfst und dann bei 60° C. schmilzt, 1 g Chlornatrium und dann eine Lösung von 7 g Silbernitrat in 35 ccm Wasser zusetzt. Zum Schluss wird die Emulsion mit einer Lösung von 1,5 g Citronensäure in 10 ccm Wasser versetzt, die Glasplatten damit übergossen, erstarren gelassen und getrocknet. Die weitere Behandlung ist analog jener des Aristopapieres.

Um verschiedenfarbige Copien auf Seide, Leinwand oder dergl. herzustellen, behandelt Sikes Kaye<sup>5)</sup> die Stoffe mit

<sup>1)</sup> Bull. soc. franç. 1899, S. 450. — <sup>2)</sup> Phot. Corresp. 1900, S. 25. —

<sup>3)</sup> Photogr. Chronik 1899, Nr. 23. — <sup>4)</sup> Photogr. Mitth. 36, 81. — <sup>5)</sup> The Amateur-Photogr. 1899, S. 445.

einer gesättigten Kaliumbichromatlösung, welche (für Leinwand) noch 20 Proc. Stärkekleister zugesetzt erhält, trocknet im Dunkeln und copirt unter einem Negative. Dann wird mit 3 proc. Sodalösung heifs behandelt, gewaschen und nun mit Alizarinfarbstofflösungen (das Chromoxyd des Bildes dient als Beize), und zwar Alizarinröth WS, Alizarinroth etc. ausgefärbt. Man verwendet z. B. essigsäure Lösungen, wie 1000 Thle. Wasser, 1,3 Thle. Essigsäure, 0,5 Thle. Farbstoffpaste (von 25 Proc. Gehalt); bei Alizarinroth tritt an Stelle der Essigsäure Calciumacetat. Ein Liter Farbebad genügt für ein Bild  $18 \times 24$  cm. Für grössere Bilder ist die Menge des Farbstoffs etc. entsprechend zu vergrössern.

R. B. West in Newhaven (U. S. A.) nahm ein Patent auf ein neues Copirverfahren unter Verwendung von Natrium- resp. Ammoniumnitoprussid. Zur Ausführung des Verfahrens wird Papier mit einer Lösung von Nitoprussidsalz und Ferricyan- ammonium in Wasser präparirt, getrocknet und unter einem Negative belichtet, dann gewaschen und in einer Bleiacetatlösung getönt, wonach abermals gewaschen und getrocknet wird. E. Valenta<sup>1)</sup> gelang es nicht, mit diesem Verfahren die vom Erfinder beschriebenen platinartigen Töne zu erhalten, sondern derselbe erhielt Bilder, welche zum grössten Theile aus Berlinerblau, zum kleinen aus Ferronitoprussid bestanden und den mit dem Eisengallus- verfahren erhaltenen Bildern ähnlich sahen.

Ueber ein neues Copirverfahren mit Quecksilbersalzen veröffentlichte E. Valenta<sup>2)</sup> eine Arbeit. Wenn man in analoger Weise, wie dies bei gewissen Eisensilberprocessen geschieht, mittelst Arrowrootlösung vorpräparirte Papiere mit einem Gemisch von Quecksilberchlorid- und Ferriammoniumcitratlösung streicht und trocknen läßt, erhält man ein Copirpapier, welches sich äusserlich nur wenig von den Silbernitrat-Ferriammoniumcitrat-Copirpapieren unterscheidet. Setzt man derartig präparirtes Papier unter einem Negative dem Lichte aus, so bräunen sich die belichteten Stellen etwas und man erhält ein blafsbraunes Bild auf grünlichem Grunde. Bringt man dieses Bild in Wasser, so löst sich die Präparation an allen jenen Stellen, welche nicht belichtet wurden, auf und es bleibt ein blafsbraunes Bild zurück. Die auf diese Art erhaltene Copie giebt, gut mit Wasser gewaschen und dann mit einem geeigneten alkalischen Entwickler behandelt, ein kräftiges Bild, welches (besonders wenn es in der Wärme bei 80 bis 90° C. getrocknet wurde) eine hübsche blauschwarze Farbe aufweist.

Der Process, welcher sich bei der Belichtung des präparirten Papiers vollzieht, scheint in der Bildung eines Ferromercurosalses zu bestehen, welches wasserunlöslich ist und von Ammoniak unter

<sup>1)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 652. — <sup>2)</sup> Ibid. 1899, S. 404.

Bildung von braunen basischen Salzen verändert wird. Das so behandelte Bild läßt sich ebenfalls mit alkalischem Entwickler kräftigen, wie Versuche zeigten, wobei bläulich schwarze Töne erhalten werden.

Thomas Manly<sup>1)</sup> nahm ein englisches Patent auf ein eigenthümliches Copirverfahren mit Mangansalzen, welches er „Ozotypie“ nennt. Zur Durchführung des Verfahrens wird Papier oder ein anderes passendes Material mit einer wässerigen Flüssigkeit präparirt, welche Chromate (resp. Chromsäure), Mangansalze und ein Präservativ (Borsäure, Aluminiumsulfat) enthält. Man copirt unter einem Negative und erhält ein braunes Positiv, welches mit Wasser gut gewaschen wird. Dieses Bild enthält nun Mangandioxyd oder -Oxyd und wird auf verschiedene Weise weiter behandelt. Entweder man quetscht mit Essigsäure-Hydrochinon-Eisensulfatlösung behandeltes Kohlepapier auf, läßt trocknen, legt dann erst eine halbe Stunde in kaltes Wasser, worauf man mit Wasser von 43° C. entwickelt; das Manganoxyd hat bei dieser Behandlung die entsprechenden Theile der Gelatineschicht des Pigmentpapieres unlöslich gemacht und man erhält ein Pigmentbild, oder: man behandelt das Manganoxymbild mit einer Anilinsulfatlösung, wodurch man ein grünes Bild erhält, welches, mit Ammoniak behandelt, purpurroth wird. Auch durch Behandeln mit Phenolen oder Amidophenolen, welche bei Oxydation Farben liefern, lassen sich mit den Mangancopien verschiedenfarbige Bilder erzielen.

Ein neues Copirverfahren mit Silberphosphat veröffentlichte Dr. J. Mayer<sup>2)</sup>. Er fällt eine Lösung von Silbernitrat mit Natriumphosphat, wäscht aus, löst das Silberphosphat in concentrirter Weinsäurelösung und verdünnt mit Wasser. Mit dieser „Emulsion“ werden Papiere, Stoff etc. lichtempfindlich gemacht. Man erhält Copien, welche leicht Platintonung annehmen.

Von den selteneren Edelmetallen wird aufer dem Platin neuester Zeit Palladium zur Tonung von Silberbildern verwendet. Vorschriften hierzu giebt Ardasseer<sup>3)</sup>, welcher eine sehr schwache Kochsalz- und citronensäurehaltige Palladiumchloridlösung verwendet. Die Tonung, d. h. die Umsetzung des Silbers mit dem Palladiumsalz, ist eine viel vollkommenere als bei der Platintonung und die Copien zeichnen sich durch einen warmen Sepiaton aus und sind sehr haltbar, wie aus Versuchen, welche H. Kessler anstellte, hervorgeht<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Brit. Journ. Photogr. 1899, S. 189. — <sup>2)</sup> Phot. Mitth. 1899, S. 381, wie Brit. Journ. Photogr. 1899. — <sup>3)</sup> Brit. Journ. Photogr. 1900, S. 200. —

<sup>4)</sup> Eder's Jahrb. f. Photogr. 1900, S. 62.

Rapp<sup>1)</sup> verstärkt Platindrucke in der Weise, daß er durch Behandeln mit einer Silbernitrat-Gallussäurelösung Silber auf das Bild niederschlägt und dann das Silberbild durch Tonung in einem Platinchlorür-Phosphorsäurebade in ein Platinbild umsetzt.

Ueber den Gummidruck, ein photographisches Copirverfahren, welches auf der Eigenschaft chromathaltiger Gummischichten, im Lichte unlöslich zu werden, beruht, liegen zahlreiche Publicationen vor. So schreiben F. Müller in München<sup>2)</sup>, J. Hofmann<sup>3)</sup>, Hildesheimer<sup>4)</sup>, R. Rapp<sup>5)</sup> u. a. über diesen Gegenstand. Seit sich dieses Verfahren, welches gestattet, beliebig gefärbte Drucke mit Hülfe der entsprechenden Aquarellfarben herzustellen, bei Amateuren zur Herstellung künstlerisch wirksamer Bilder so eingebürgert hat, werden auch eigens für diesen Zweck geriebene Farben und neuester Zeit sogar präparierte Papiere<sup>6)</sup> in den Handel gebracht.

Sepiafarbenes Kohlepapier für Aetzzwecke (Heliogravüre) wird durch Gießen einer Masse, bestehend aus Gelatine (10), Gummiarabicum (10), Fischleim (50), Kandiszucker (5), destilliertes Wasser (300), Kaliumbichromat (5), syrischen Asphalt (3), Colophonium (1) und rothes Akaroidharz (1), im warmen Zustande auf nivellierte Glasplatten, Auflegen von Papier, Trockenlassen und Abziehen von den Glasplatten dargestellt; es muß jedoch am selben Tage verarbeitet werden, da es wegen des Chromatgehaltes nicht haltbar ist. Fleck<sup>7)</sup>.

Zur Präparation von Papier zur doppelten Uebertragung im Pigmentdrucke empfiehlt H. W. Bennet<sup>8)</sup> die Präparation des betreffenden Papieres, das verwendet werden soll, mit einer Lösung aus 7,5 g Nelsongelatine in 75 ccm Wasser, zu der man 1,25 g Chromalaun in 60 ccm Wasser gelöst setzt. Das Papier muß ein zweites Mal nach dem Trocknen mit dieser Flüssigkeit gestrichen werden; es hält sich unbegrenzt lange.

Zur Herstellung von sehr harten Negativlacken für photographische Zwecke empfiehlt E. Valenta eine Lösung von Manilacopal in Epichlorhydrin, sowie eine solche von Angolacopal in demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Alkohol<sup>9)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 198. — <sup>2)</sup> Atelier f. Photogr. 1899, S. 148. — <sup>3)</sup> Photogr. Centralbl. Heft 18. — <sup>4)</sup> Ibid. Nr. 68. — <sup>5)</sup> Broschüre über Gummidruck. — <sup>6)</sup> Von der „Gum Bichromat Paper Company“ in London. — <sup>7)</sup> Photogr. Chronik 1899, Nr. 85. — <sup>8)</sup> Photogr. Mitth. 1899, S. 214. — <sup>9)</sup> Photogr. Corresp. 1899, S. 333.

# SACHREGISTER.

## A.

Abspaltungen 131 ff.  
 Abwässer, Reinigung 249.  
 Accumulator, Beiträge zur Theorie 30.  
 Acetalamin mit Acetylenoxyd 166.  
 Acetaldehyd im Petroleum 362.  
 Acetalmalonsäuren, Spaltung 132.  
 Acetamid, Reduction 149.  
 Acetanilidsulfosaures Natrium 231.  
 Acetessigester, Constitution 118; Verhalten gegen Amidophenole 168; zeitlicher Verlauf der Reaction mit Natron 150 f.  
 Acetessigsäure im Harn 219.  
 Acetmonomethyl-o-toluid, Nitrirung 370.  
 Aceton, Nachweis u. Bestimmung 371; Vorkommen im Harn 219.  
 Acetonsuperoxyd 146.  
 Acetontricarbonester 164.  
 Acetylcatechol 428.  
 Acetylen 296 f.; in der Technik, Literatur 88; Nachweis im Leuchtgas 180 f.; Einwirkung auf die Oxyde des Kupfers 38; Hydrirung bei Gegenwart von Nickel 134 f.; Zunahme der Explosionsgeschwindigkeit 12.  
 Acetylenjodid 111 f.  
 Acetylenulfonsaures Kalium 198.  
 Acetylleukomethylenblau 413.  
 Acetylsalicylsäure 231.  
 Acetylzahl 354.  
 Acidhämoglobin 221.  
 Ackerboden, Durchlüftung 247 f.  
 Acuin 231.  
 Acridinfarbstoffe 407 ff.  
 Acridylbenzoesäure 408.  
 Acrolein 194.  
 Acyle 90.  
 Adamkiewicz'sche Reaction 214.  
 Additionsreactionen 134 ff.

Adipinsäure, Darstellung 144; aus Naphta 362.  
 Adurol 466.  
 Aepfelsäure, optisches Verhalten 103 f.; complexe Salze 105.  
 l-Aepfelsäure, Anhydroproducte, Ringschließung 168.  
 l-Aepfelsäuremethylester 103.  
 Aesculetin 194, 382.  
 Aethebenin 93.  
 Aethebenol 93.  
 Aethenbrenzcatechin 169.  
 Aethenyläthoxyphenylendiamin 175.  
 Aetherische Oele, Literatur 87, 235; refractometrische Untersuchung 235.  
 Aethoxybenzimidazolone 175. .  
 Aethoxynaphtoflavon 429.  
 Aethylamin aus Acetamid 149.  
 Aethylamyläther, Darstellung 156.  
 Aethylbenzoylegonin 234.  
 Aethylchlorphtalazin 149.  
 Aethylenbromid gegen Natriumcyanessigester 163.  
 Aethylendiamin, Condensation mit Formaldehyd 179.  
 Aethylendijodid, Einwirkung auf Pyridin 152.  
 Aethylenglycol, Addition von Bromwasserstoff 136.  
 Aethylenoxyd gegen Acetalamine 166.  
 Aethylhydrocarbazostyryl 176.  
 Aethylidenacetessigester 119.  
 Aethyljodphtalazin 149.  
 Aethylpyridin 152.  
 Aethylsulfinsäuren, Abspaltung 161.  
 Aethylviolett in der Photographie 465.  
 Aetzen von Baumwollazofarbstoffen 450.  
 Agfa-Verstärker 469 f.  
 Alanin 101.  
 Albamin 218.  
 Albuminose 211.



- Aldehyde, Darstellung 145; Reaction auf sie 181; aromatische Darstellungsmethoden 380f.
- $\beta$ -Aldehydopropionsäure 132.
- Aldehydphenylhydrazon 148.
- Aldimide, salzsaure 381.
- Aldolbildung 153.
- Aldoxime, aromatische 152.
- Alinit 254.
- Alizarinbordeaux 433.
- Alizarincyanine 432.
- Alizarinkalium 425.
- Alkalichloridlösungen, Elektrolyse 304.
- Alkalinitrite 37.
- Alkalipolysulfide, Darstellung 37.
- Alkaloide, Reagens auf 234; mafsanalytische Bestimmung 233; alkalimetrische Bestimmung 184.
- Alkohole, Condensationsfähigkeit mit Chinonen und chinoiden Verbindungen 186.
- Alkohole,  $\alpha$ -trihalogensubstituirte, Spaltung 133.
- Alkyl 90.
- Alkyläther von verschiedenen Säuren, Dissociation 185.
- Alkylchinoline, Spaltung 133.
- Alkylcyanide, Bildung 204.
- $\beta$ -Alkylhydroxylamin 150.
- Alkylpyridine, Spaltung 133.
- Alkylsulfochloride, Einwirkung von sulfinsäuren Salzen 208.
- Allelotrope Gemische 117.
- Allgemeine Chemie, Literatur 2.
- Alloergatie 93.
- Alphacyle 90.
- Alpharryl 90.
- Alphyl 90.
- Aluminium, Metallurgie 276 f.; Production 276; Legirungen 277; für elektrische Leitungen 277; -Gefäße 47; Spectren 47.
- Aluminiumalkoholate 194.
- Aluminiumnitrid 47.
- Aluminiumquecksilberpaar, Verwendung beim Chloriren u. Bromiren 139.
- Amalgame, Spannung, Abhängigkeit von den Concentrationsverhältnissen 27; Volumenverhältnisse 8.
- o-Ameisensäureester, Umsetzung mit Anisidin und Phenetidin 163.
- Amide, Verseifung 159.
- Amidoammoniumbasen 393.
- Amidobenzaldehyde 380, 381.
- m-Amidobenzolsulfosäure, Natronschmelze 379.
- p-Amidobenzylanilin, Homologe 378.
- Amidobenzyl-p-toluidin 378.
- o-Amidobenzyl-o-formanisidin 192.
- $\gamma$ -Amidobuttersäure, Lactam 177.
- Amidocamphersulfosäure 102.
- $\epsilon$ -Amidocapronsäure, Lactam 177.
- o-Amidodimethylanilin 375.
- Amidodiphenylaminsulfosäure, Anwendung zu schwarzen Farbstoffen 394.
- Amidogruppe, Ersatz durch Chlor 132.
- m-Amidohydrazobenzol 150.
- Amidoindazol, Darstellung von Azofarbstoffen 391.
- Amidonaphtalinsulfosäuren 383.
- 1, 8-Amidonaphtol-4-sulfosäure, zur Darstellung von Trisazofarbstoffen 395.
- Amidonaphtoprasindon 418.
- $\alpha$ -Amidooxyanthrachinonsulfosäure 436.
- $\beta$ -Amidooxyanthrachinonsulfosäure 436.
- Amidooxydiphenylamin 411.
- m-Amidophenol, Derivate 95, 379.
- p-Amidophenol 403.
- Amidophenole, Verhalten gegen Acetessigester 168.
- Amidoresorcindisulfosäure, Verwendung zu Farbstoffen 394.
- Amidosäuren, racemische, Spaltung 101.
- Amidosulfonal 208.
- Amidotolunaphtacridin 408.
- Amidovaleriansäure 216.
- $\gamma$ -Amidovaleriansäure, Lactam 177.
- Amine, Ionisation 19 f.; tertiäre aromatische 375.
- Aminoflavinduline 419.
- Aminoiminomethylcyantriazin 91.
- Aminolyse 25.
- Aminophenyldinaphtazonium 418.
- Aminotartrazinogensäure 397.
- Aminotetrazol 205.
- Ammoniak, Ionisation 19; Umwandlung in Salpetersäure 54; flüssiger, Untersuchungen über 54.
- Ammoniak soda, Fabrikation 307.
- Ammoniumcarbid 162.
- Ammoniumcyanid, Bildungsweise 162.
- Ammoniumhydrate, Eintheilung 129 f.
- Ammoniumnitrat als Sprengstoff 300.
- Ammoniumpersulfat, Wirkung auf das Silber photographischer Bilder 470.
- Ammoniumquecksilberjodid, Einwirkung von Wasser 46.
- Ammonsalze, Einwirkung auf geschmolzenes Kaliumnitrit 54.
- Amylbenzoate, optisches Verhalten 97.
- Amylomyces Rouxii 344.

- Amyl-o-nitrobenzoat, Umkehrung des Drehungssinnes 97.  
 Amyloverfahren 344.  
 i-Amylradical, Umlagerung 184.  
 Analkolid 90.  
 Anamorphit 454.  
 Anethol, Hydrirung 134.  
 Anhydrid, gemischtes, der Ameisen- u. Essigsäure 160.  
 Anhydrobisdiketohydrinden 424.  
 Anhydrodiindanion 424.  
 Anhydroindazoldiazohydroxyd 391.  
 Anhydrotrimethyltetrahydropyrimidin 110.  
 Anile und Anilsäuren substituierter Bernsteinsäuren 128.  
 Anilide, optisches Verhalten 97; Einwirkung von unterbromiger Säure 140.  
 Anilin, Oxydation 373 f.; Oxydation in Gegenwart von Formaldehyd 147; Ueberführung in Nitrosobenzol 147.  
 Aniline, tertiäre, Darstellung 191.  
 Anilinfabriken, Arbeitererkrankungen 367.  
 Anilinöle und Anilinsalze, Analyse 373.  
 o-Anisidin, Diazoverbindung 378.  
 Anisilosazon 457.  
 Anthracenbestimmung 370.  
 Anthrachinonderivate 430.  
 Anthrachinonfarbstoffe, höher hydroxylierte 432; bromhaltige 435.  
 Anthradlavine 434.  
 Anthragallol, Halogenderivate 430.  
 Anthragallokalium 425.  
 Anthranilsäure, directe Ueberführung in Indigo 438.  
 Anthranilsäuremethylester 196.  
 Anthranolderivate 430.  
 Anthrarufin 433.  
 Antidiazohydrate 116 f.  
 Antidiazomethan 117.  
 Antimonoxydösungen, alkalische, Verhalten zu Schwermetallsalzen 59 f.  
 Antimonpentasulfid 59.  
 Antimonsäure, lösliche 60.  
 Antipepton 215, 216.  
 Antipoden, optische, Schmelzpunkte von Gemengen derselben 16; gegenseitige Umwandlung 102 f.  
 Antipyrin, Einwirkung von Phosphoroxychlorid 140.  
 Aposafuranin, optisches Verhalten 415.  
 Aposafuranine, Behandlung mit Sulfiten 421.  
 l-Arabinose, Abbau 105.  
 Argentokuprisalze 42.  
 Arginin 205 f., 215, 216.  
 Argon 35; Dichte 53; organische Verbindungen 35; Spectrum 459.  
 Aristopapier 471.  
 Aromatica, die synthetischen und isolierten, Literatur 87.  
 Arracyle 90.  
 Arryl 90.  
 Arsenide, Darstellung u. Eigenschaften 58 f.  
 Arsenwasserstoff, Darstellung 58.  
 Asaron, 194, 382; Reduction 135.  
 Asparagin 216.  
 Asparaginsäure 101, 215.  
 Aspidium filix mas, fettes Oel des Rhizoms 234.  
 Aspirin 231.  
 Association der Verbindungen, Einfluss auf optische Activität 97 f.  
 Asterol 230.  
 Asymmetrieproduct, Guey'sche Hypothese 97.  
 Asymmetrischer Kohlenstoff in offenen Ketten 102; im Ringe 106 ff.  
 Atome, über den Raum der, Literatur 88.  
 Atomgewichtszahlen 3.  
 Aufbereitung, magnetische 258.  
 Augenhäute, schwarzes Pigment derselben 217.  
 Auramin, Constitution 398 f.  
 Iz-Azimidindazole 197.  
 Azinfarbstoffe 414.  
 Azoamidooxyde 91.  
 Azobraunbeize 451.  
 Azofarbstoffe 389 ff.; gelbrothe für Baumwolle 396; aus m-Amidophenol 379 f.; aus Aethenylamidinen der Benzolreihe 392; Färbeprocess 447 f.  
 Azokörper, Constitution 123; Reduction 390; Einfluss substituierender Gruppen 390; fettaromatische 390.  
 Azomauve B als Sensibilisator 466.  
 Azomethin 91.  
 Azophenin 420.  
 m-Azotoluol 150, 372.  
 Azo- u. Hydrazoverbindungen, elektrolitische Darstellung 372.  
 Azoxazinringe, Unterscheidung 93.  
 Azoxyfarbstoffe 388.

## B.

- Bacillus lactis aerogenes 229.  
 Bacteriendüngemittel 255.

- Baeyer'sche Spannungshypothese 159.  
 Baryumamalgam 46.  
 Baryumchlorid, radioactives 459.  
 Baumwolle 446; Behandlung mit Natronlauge 446; Färbung in der Kälte 450.  
 Baumwollazofarbstoffe, directe 449.  
 Baumwollensamenöl, Reaction auf 289; Halphen's Reaction 357.  
 Becquerelstrahlen 31.  
 Beizenfarbstoffe, Färbeprocess 448.  
 Benzalacetophenon 90, 425.  
 Benzanilin, Additionsproduct mit Dibenzylketon 120.  
 Benzanilinacetessigester, Einwirkung von Natriumäthylat 118 f.  
 Benzalbisacetessigester 118.  
 Benzalbisacetylacetone 111 f.  
 Benzalcumaranon 427.  
 Benzaldehyd 139, 144; aus Toluol 380.  
 Benzalindamin 441.  
 m-Benzdioxyanthrachinon 435.  
 Benzhydrole, Condensation mit p-chinoiden Verbindungen 412.  
 Benzhydrolamin 377, 401.  
 Benzidin, Reaction auf 377.  
 Benzidine, naphthylirte 377.  
 Benzil, elektrolytische Reduction zu Benzoin 148; elektrolytische Oxydation 145; Addition von Wasserstoff 134.  
 Benzilidenacetessigester 119.  
 Benzilidenanilin 91.  
 Benzimidazolazofarbstoffe 391.  
 Benzimidazole 178.  
 Benzimidazolhalogenalkylate, Oxydation 146.  
 Benzoesäure aus Sulfoderivaten 382; Nitrirung 149; Salze mit organischen Basen 137.  
 Benzoesäuren, diorthosubstituirte, Salzbildung mit organischen Basen 137.  
 Benzoflavine 407.  
 Benzoin, elektrolytische Oxydation 145.  
 Benzoingelb 431.  
 Benzol, Gewinnung 366 f.; bei der Kokerei 369; zur Denaturirung des Spiritus 346, 369; Einwirkung von Phosphorpentoxyd 143.  
 Benzolazoacetessigester 390.  
 Benzolazo-o-nitrophenol 391.  
 Benzoldimetaphosphorsäuren 143.  
 Benzolkern, Abspaltbarkeit von Substituenten 188 ff.  
 Benzolsteaerosulfonsäure 352.  
 Benzolsulfodimethylenimid 170.  
 Benzonitril, Bildung 152.  
 Benzophenon 139; Synthese 152; Bildung von stickstoffhaltigen Derivaten 190.  
 Benzoxazinderivate 122.  
 Benzoyläpfelsäure, Drehungsvermögen der Ester 97.  
 Benzoylalanin 101.  
 Benzoyltyrosin 101.  
 Benzylacetat 196.  
 Benzyläther, substituirte 156.  
 Benzylalkohol 196.  
 Benzylallylmethylphenylammonium 113 f.  
 p-Benzylaminocarbonsäure, Reduction 135.  
 Benzylchinaldin 154.  
 Benzyllepidin 154.  
 Benzylmenthol, Wasserabspaltung 165.  
 Benzylphenylhydrazin als Reagens und Trennungsmittel 181.  
 Bertrand-Thiel-Process 273.  
 Beryllium, metallisches 43.  
 Berylliumsalze, Einfluß auf optisches Verhalten 105.  
 Bessemern, Anwendung von warmem Wind 273.  
 Biebricher Säureviolett 383.  
 Bier der alten Aegypter 334.  
 Bier, Einfluß der Electricität 334.  
 Bierbrauerei 327 ff.  
 Bierhefe, vergleichende Untersuchungen 334.  
 Bild, latentes, Theorie 32.  
 Bilansäure, Oxydation 222.  
 Bilirubin, Oxydation zu Biliverdin 221.  
 Bindon 424.  
 Bios 232.  
 Birkensamenöl 354.  
 Biscarvon 200.  
 Bistrimethylendi-p-toluolsulfimid 174.  
 Blauholz, Farbstoffe 439.  
 Blausäuresesquichlorid, Einwirkung auf Benzol 397.  
 Blei, Metallurgie 277 ff.; gesteigerte Nachfrage 277; gemischte Halogen-salze 52.  
 Bleichromate, Fabrikation 308.  
 Bleierze, neue Röstmethode 277 f.  
 Bleiöfen, Feuchtigkeit in dem Rauche derselben 279.  
 Bleikammerprocess, Theorie 308.  
 Bleizinkerze, Ofen dafür 278.  
 Blutfarbstoff, Einwirkung von Schwefelwasserstoff 221.  
 Bodenkultur, deutsche 248 f.  
 Bor, Atomgewicht 47.

Borneol, Haloidanhydride 202.  
 Borsäuredioxypropionacetalester 208.  
 Boryljodid 202.  
 Bouveault'sches Verfahren zur Verseifung der Amide 159.  
 Boyle-van't Hoff'sches Gesetz 9.  
 Brasileïn 439.  
 Brasilin, Kalischmelze 439; Alkylderivate 440.  
 Braugefäße, eiserne 334.  
 Braunkohlen 293.  
 Braunkohlenbrikettirung, Chemismus 365.  
 Braunkohlenöle 364.  
 Braunkohlentheer, Bestandtheile 369.  
 Brenzcatechinentwickler 466.  
 Brenztraubensäure, Tautomerie 119.  
 Brom, Löslichkeit im Wasser 74; Spectrum 459; Verbindung mit Wasserstoff durch Lichtwirkung 456; Abscheidung von Spuren aus Chloriden 73; Verwendung als Umlagerungsmittel 127.  
 Bromcamphersulfosäure 102.  
 $\gamma$ -Brom-i-capronsäureester, Umsetzung mit Natriumcyanessigester 155.  
 Bromdifluoräthylene, Oxydation 145.  
 Bromdimethylglutarestere, Reaction mit alkoholischem Kali 163.  
 $\alpha$ -Bromfettsäureester, Einwirkung von Natriumalkoholat 156 ff.  
 Bromflavon 428.  
 Bromhexahydro-o-toluylsäure 142.  
 Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe 139.  
 Brommethylfuraldehyd 181.  
 Bromnitrocampher 96.  
 p-Bromphenylhydrazin als Reagens 181.  
 p-Bromphenylnitrosamin 117.  
 Bromphosphorverbindungen, Untersuchungen über 57.  
 Brompropionsäureamylester 100.  
 Bromsilberplatten, Wirkung verschiedenfarbigen Lichtes 464.  
 Bromwasserstoff, Einwirkung auf Kohlehydrate 181.  
 Butadiëndibromid 136.  
 Butter, Zusammensetzung 356; Fabrication 357; Wassergehalt 238; Gehalt an Tuberkelbacillen 237; Feststellung des Grades der Ranzigkeit 358.  
 Buttersäuren, normale, sulfonirte 95.  
 i-Butylpropylmethylammoniumchlorid, optische Activität 113.

i-Butylradical, Umlagerung 185.  
 Butylthioharnstoffe, optisch active 106.  
 Butyrin 358.

## C.

Cadmiumchlorid, Hydrate 45.  
 Cadmiumdoppelhaloide mit organischen Basen 13 f.  
 Cadmiumhalogenide, Siedepunktserniedrigung ihrer Lösungen 9.  
 Cadmiumhexammoniakchlorid 45.  
 Caesium, Darstellung 37 f.; Dichte, Atomvolumen 37.  
 Caesiumpersulfat 37.  
 Caesiumpräparate, Darstellung 38.  
 Caffeïn, Reduction 149; Fütterungsversuche 224; Bestimmung 233.  
 Calcium, Funkenspectrum 459.  
 Calciumarsenid 44.  
 Calciumbromid, Elektrolyse 44.  
 Calciumcarbid, Farbe 44, 296 f.  
 Calciumoxyd, Bildungswärme 11; Hydratation 44.  
 Calciumtriphosphat, Darstellung 58.  
 Calluna vulgaris, Farbstoff 429.  
 Calorimetrie 292 f.  
 Camphen, Oxydation 202.  
 Camphenilansäure 202, 203.  
 Camphenilolsäure 203.  
 Camphenilon 202, 203.  
 Camphenilonoxim 203.  
 Campher 202, 203.  
 Campheranilsäure 128 f.  
 Campherphenylhydrazon 121.  
 Camphersäure, Constitution 108, 128.  
 d-Camphersulfosäure 102.  
 d-camphersulfosaures Silber 114.  
 Camphoceennitril 203.  
 Camphoceensäure 203.  
 Campholacton 204.  
 $\psi$ -Campholacton 204.  
 Canalstrahlen 458.  
 Capriblau 412.  
 Caprin 353.  
 Caproin 353.  
 Caprylin 353.  
 Carbazide 162.  
 Carbide, Eintheilung in verschiedene Gruppen 50.  
 Carbidschwarz BO als Sensibilisator 466.  
 Carbodiphenylimid, Reaction mit Malonester, Acetessigester u. s. w. 155.  
 Carbonsäuren, Abspaltung der Carboxylgruppe 189.

- Carbylamin, Auftreten bei der Reduction von Nitrobenzol 372.  
 Cardinalfilm 462.  
 Carno 232.  
 Carnos 232.  
 Caro's Reagens 144 f., 166.  
 Carvon, Reduction 107.  
 Carvonreihe, Umlagerungen 199 f.  
 Carvonsäureester 163.  
 Casein, Spaltungsproducte 215.  
 Cedernnufsöl 354.  
 Celloidinpapier 471.  
 Cellulose, chemisches Verhalten beim Färbeprocess 449.  
 Cellulosenitrate 299.  
 Cellulosetetraacetat 445.  
 Cement 310; Kalkgehalt 310; Einwirkung des Meerwassers 310.  
 Cementit 261.  
 Ceritmetalle, Reindarstellung 48.  
 Ceroxyde 48.  
 Chalkon 90, 425.  
 Chinagras 447.  
 Chinaldialkanin 154.  
 Chinaldin, Einwirkung von Aldehyden 153 f.  
 Chinizarin 433.  
 Chinizingrünsulfosäure 436.  
 Chinochinolinhydrochlorid 457.  
 Chinolinderivate, Darstellung 176.  
 Chinoliniumhydrate 130.  
 Chinon gegen Benzylphenylhydrazin 163.  
 Chinone, Bestimmung 184.  
 Chinonimidfarbstoffe 409 ff.; Bildung auf der Faser 413 f.  
 Chinosol, Fütterung 218.  
 Chlor, Hydrolyse 19, 73; Spectrum 459; Stabilität in gechlorten Ketonen 185.  
 Chloraceton 185.  
 o-Chloranilin, Reaction mit Schwefelkohlenstoff 162.  
 Chloratfabrikation 306 f.  
 Chlorationsverfahren bei der Goldgewinnung 282.  
 Chlorchinoline 133.  
 Chlorcyklopentanol, Einwirkung von Kalihydrat 168.  
 Chlordiäthylketon 185.  
 Chlordinitrobenzol gegen thiobenzoësaures Kalium 161.  
 Chlordiphenacyl 111.  
 Chlorhexanaphthen, Einwirkung von Zinkalkylen 152.  
 Chlorirung aromatischer Kohlenwasserstoffe 139.  
 p-Chlorjodbenzol 141.  
 Chlorkaliumkrystalle, merkwürdige 38.  
 Chlorkalk, Bestimmungswiese 307.  
 Chlornatrium, Verhalten bei höherer Temperatur 36.  
 Chloroxypropylmalonsäureamid 166.  
 p-Chlorphenylhydroxylamin 140.  
 Chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin 162.  
 Chlorphosphine der aliphatischen Reihe 208.  
 Chlorpyridine 133.  
 Chlorsaure Alkalien, elektrolytische Darstellung 74.  
 Chlorsilbergelatineemulsion für Diapositive 471.  
 Chlorstickstoff, Einwirkung auf die Schleimhäute 54.  
 Cholesterin in Rübenproducten 354.  
 Cholesterinester 220.  
 Cholin 220.  
 Chrom, actives und inactives 68 f.  
 Chromichlorid, violettes Umwandlung in grünes 69.  
 Chromosalze, Einwirkung von Stickoxyd 69.  
 Chrompatentgrün 395.  
 Chromsäure, Einwirkung von Wasserstoff 69; Regenerirung 307 f., 431.  
 Chromtetroxydecyanalkium 69.  
 Chromylchlorid, Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe 139.  
 Chrysarobin, Polymerisation 124 f.  
 Chrysin 428.  
 Chrysophansäure 124, 430.  
 Ciliansäure 222.  
 Citraconsäure, Umlagerung 127.  
 Citral 197; Trennung von Citronellol u. Methylheptenon 183 f.; Einwirkung saurer u. alkalischer Reagentien 196.  
 Citraldihydrodisulfosaures Natrium 183.  
 Citramalsäure 105.  
 Citronellal 183.  
 Clupein 216.  
 Cocosfett, quantitative Zusammensetzung 356.  
 Codeinspaltung 180.  
 Cognac, Beurtheilung 242.  
 Colloidale Metalle 17.  
 Colophonium 233.  
 Concentrirung des Rübensaftes 320.  
 Conchiolin 215.  
 Coniferensamen, Proteinsubstanzen 216.  
 Coniin, inactives 98.  
 Constitution, chemische und physiologische Wirkung 175.

Constitutionsbestimmungen von Körpern mit labilen Atomgruppen 122 ff.  
 Contactsubstanzen für die  $\text{SO}_2$ -Fabrikation 304.  
 Converterbetrieb 273.  
 Copien, farbige, auf Seide, Leinwand u. s. w. 471 f.  
 Copirverfahren 471; mit Nitroprussidsalzen und Quecksilbersalzen 472; mit Mangansalzen 473; mit Silberphosphat 473.  
 Cotarninchlorhydrat 232.  
 Crassulaceenäpfelsäure 104.  
 Cresegol 230.  
 Crotonaldehyd 194.  
 Cumarin, Bildung 168.  
 $\psi$  Cumol, Acetyl- und Propionylverbindungen 189.  
 Cyanamidderivate 126.  
 Cyanessigester, Reactionen mit Chinonen und Indonen 154; Addition an ungesättigte Säuren 164; Reaction mit fetten Ketonen 174.  
 Cyanidproceß bei der Goldgewinnung, Literatur 260, 283.  
 Cyankalium als Condensationsmittel 153; Verwendung bei der Silbergewinnung 288.  
 Cyantrimethylen-carbonsäureester 163.  
 Cyanurchlorid, Reduction 149.  
 Cyanverbindungen, Verfahren zur Darstellung 161 f.; Polymerisation 126.  
 Cyanwasserstoff, Bildung 204.  
 Cyclamin als Sensibilisator 466.  
 Cyklische Verbindungen 362.  
 Cyklopentanonderivate 164.  
 Cyklopentenoxyd 168.  
 Cyklopropanderivate, Bildung 163.  
 Cyklopterin 212.  
 Cymol, Ueberführung in Riechstoffe 195.  
 Cystin 216.

## D.

Daguerre'sche Platte 458.  
 Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck 4.  
 Daphnetin 194, 382.  
 Dehydrothiotoluidin 378.  
 Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Oxydation mit Primulin zusammen 423.  
 Dephlegmatoren 346.  
 Desoxybenzoin 189; Einwirkung auf Flavindulin 420; Additionsproducte 120.

Jahrb. d. Chemie. IX.

$\beta$ -Desoxybenzoin-o-carbonsäure, Oxim-anhydrid 176.  
 Desoxycaffein 149.  
 Desoxycinchonin 154.  
 Desoxyconchinin 154.  
 Desoxytheobromin 149.  
 Dextrinmaischen, Vergärung 344.  
 Diacetbernsteinsäureester 117.  
 s-Diacetylmethylbenzoesäure, Veresterung 160.  
 Diäthoxybernsteinsäureäthylat 105.  
 Diäthoxydiphenylharnstoff 175.  
 o-Diätyloxydiphenyltetrahydropyron 187.  
 Diamidoanthraflavindisulfosäuren 434.  
 Diamidoanthrarufin 434.  
 Diamidobenzidin 372.  
 o-Diamidobenzyl 177.  
 p-Diamidobenzyl-disulfosäure, Verwendung zu Farbstoffen 395.  
 Diamidocapronsäure 205, 215.  
 Diamidochryszin 434.  
 Diamidochryszindisulfosäure 435.  
 Diamidocyanurwasserstoff 149.  
 4, 8-Diamido-1, 5-dioxyanthrachinon 434.  
 4, 5-Diamido-1, 8-dioxyanthrachinon 434.  
 p-Diamidodiphenylamin, Verwendung zu Azofarbstoffen 397.  
 m-Diamidohydrazobenzol 372.  
 Diamidonaphtolsulfosäuren als Entwickler 467.  
 Diamidophenolphthalein 405.  
 Diamidophenylacridine 407; unsymmetrische 408.  
 o-Diamidostilben 177.  
 Diamidovaleriansäure 215.  
 Diamine, aromatische, tetrakylirte, Darstellung 190; tertiäre 375.  
 o-Diamine, Condensationsproducte mit Formaldehyd 178 f.  
 Diaminophenazononiumchlorid 410.  
 Diaminophenazthioniumchlorid 410.  
 Diaminrosa 424.  
 Diaminschwarz BH 396.  
 Diarsoniumverbindungen, hexalkylirte 209.  
 Diastase, Literatur 89.  
 Diatomeenwachs 359.  
 Diazoamidverbindungen der Fettreihe 205.  
 Diazogruppe, Ersatz durch den Sulfinsäurerest 144, 378.  
 Diazoguanidincyanid 91.  
 Diazoguanidinnitrat, Einwirkung von Cyankali 205.  
 Diazolösungen, Beständigkeit 378.

- Diazomesidin 178.  
 Diazosulfanilsäure, Salze 117.  
 Diazothiazolhydrat 117.  
 Diazotirgeschwindigkeit, Bestimmungen 187.  
 Diazourazil 117.  
 Diazoverbindungen 130; von Diaminen, Combination mit Amidonaphtolsulfosäure G 393; Constitution 116 f.  
 Dibenzoylmethan 166.  
 Dibenzyl 144.  
 Dibenzylketon, Zersetzung unter dem Einfluß des Lichtes 146; Oxydationsproduct mit Benzalanilin 120.  
 Dibrombutantetracarbonester, Verseifung 110.  
 Dibromfluoressigsäure 145.  
 Dibromindon 165.  
 Dibrom-p-oxybenzylbromid 140.  
 Dibromzimmtäuren, Ueberführung in Dibromindon 165.  
 Dicarbintetracarbonsäureester, Synthese 155.  
 Dicarbonsäuren, ungesättigte 94 f.  
 Dicarvelon 107.  
 Dichinoyltetroxim, Oxydation 148.  
 Dichlorbenzole, Umlagerung 129.  
 Dichloroxalsäuremethylester, Verketung mit Natriummalonsäureester 155.  
 Dicyanglutaconester, Zersetzung 173.  
 Di-p-diamidodiphenylmethan 147.  
 Dielektrisches Verhalten einer kristallinischen Flüssigkeit 5.  
 Diffuseure Entleerung 319.  
 Diffusionsaß, reiner, Harm'sches Verfahren 323.  
 Digallacyl 407, 425.  
 Digitofflavon 429.  
 p-Dihydrazinodiphenyl 183; Reagens auf Formaldehyd 371.  
 Dihydrindol 177.  
 Dihydroxycamphoceensäure 204.  
 Dihydroxymaleinsäure, Spaltung 131.  
 Diketohydrinden 441.  
 o-Diketone, Darstellung der Osazone 148.  
 Dimethyläthanolamin, Dihydro- $\beta$ -naphtholäther 180.  
 o-Dimethyläthylbenzoesäure, Veresterung 160.  
 Dimethyl-p-amidobenzaldehyd 381.  
 Dimethylamidophenol 130, 374, 375; Vinyläther 180.  
 Dimethylanilin 374.  
 Dimethylanilinoxyd 147, 374; Reactionen desselben 138 f.; Isomerisation 130.  
 Dimethylanilinoxyd, Sesquijodid 375.  
 Dimethylanilinsulfonsäuren 132.  
 Dimethylanilinsulfosäuren 374.  
 Dimethylbenzoylcrotonsäuren 111.  
 Dimethylcitronsäure 127.  
 Dimethylcyclohexanon 125.  
 Dimethyldibenzyl 145.  
 Dimethyldioxyccyklohexadienon 195.  
 Dimethylditertiärbutylindigo 438.  
 Dimethylenamin 170.  
 Dimethylfumar säure 127.  
 Dimethylindazolylazo- $\beta$ -naphtol 392.  
 Dimethylindigo 438.  
 Dimethylmaleinsäure 127.  
 Dimethylnaphtalin 198.  
 2, 6-Dimethyloctansäure-3, 8-olid 166.  
 3, 5-Dimethoxyphthalsäure 440.  
 Dimethylphenmorpholiniumjodid 180.  
 Dimethylphenylenharnstoff, Derivate 146.  
 Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat 374.  
 Dimethylpropylmethan, Nitrirung 142.  
 Dimethylpyron, Salze 411; Addition verschiedener Säuren 136.  
 Dimethyltricarballysäure 204.  
 $\beta$ -Dinaphtol, Umsetzung mit Benzal- oder Aethylidenchlorid resp. Ptalylchlorid 169.  
 Dinaphtoprasindon 418.  
 $\alpha$ -Dinaphtostilben, Ueberführung in Piceon 165.  
 Dinitroäthan 139.  
 Dinitroanthrarufendisulfosäure 435.  
 Di-o-nitrobenzoylmalonester, Spaltung 133.  
 $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol 182.  
 Dinitrochryszin 434.  
 Dinitrochryszindisulfosäure, elektrolytische Reduction 435.  
 p-Dinitrodibenzylidisulfosäure, Verwendung zu Farbstoffen 388; Combination mit Dehydrothiitoluidinsulfosäure 424.  
 Dinitro-1, 7-dioxyanthrachinondisulfosäure 435.  
 Dinitrohydrofluoransäure 405.  
 Dinitronaphtaline, 1, 5- und 1, 8-, Darstellung 384; Behandlung mit Alkali 384.  
 Dinitrophenolphtalein 405.  
 Dinitrosdioxim 148.  
 o-Dinitroskörper 132.  
 Dinitrothiophenol, Einwirkung von Benzoylchlorid 161.

1, 7-Dioxyanthrachinon 435.  
 Dioxybenzalindanon 441.  
 Dioxybenzoesäuren 439.  
 p-Dioxydiphenylamin 411.  
 Dioxyflavone 428.  
 Dioxynaphtophenazin 426.  
 Dioxypyridin, hydrirtes 226.  
 Dioxyxanthon 401.  
 Diphenacyl 111.  
 Diphenylamin 138.  
 Diphenylaminblau 138.  
 Diphenyldibenzylhydrazon 163.  
 Diphenylharnstoff aus Anilin 162.  
 Diphenylmethanfarbstoffe 398 ff.  
 Diphenylmethylenanilin 162.  
 Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe der Patentblaugruppe 400.  
 Diphenylsemincarbazide 115.  
 Di-i-propylbernsteinsäure 109.  
 Dipyridyl, Hexaminverbindungen 204.  
 Disalicylsäurephtalid 405.  
 Disazofarbstoffe, gemischte, aus Dimethyl-m-amidophenol 392.  
 Dissociation von Gasmolekeln 14; von Brom- u. Jodverbindungen, Ursache von Färbungen 75.  
 Dissociationsgesetze 19.  
 Disulfonderivate 160 f.  
 Disulfone, Darstellung 208.  
 Dithiodiphenylphtalid 387.  
 Dithiofluoran 387.  
 Doppelchloride, Zerfall derselben in verdünnter Lösung 10.  
 Drahtwalzwerk der Ashland Steel Company 276.  
 Drehungsvermögen activer Elektrolyte 96; Zusammenhang mit Ionenspaltung 5.  
 Düngstoffabrikation 308 f.  
 Dulcin 175.  
 i-Durolcarbonsäure 159 f.

## E.

Echtsäureeosin G, 406.  
 Egole 230.  
 Eieralbumin, Zusammensetzung 213.  
 Eisen, Metallurgie 260 ff.; Production 260; Ausdehnung 77; magnetische Eigenschaften, Beziehung zur chemischen Zusammensetzung 262; Kleingefüge desselben 261 f.; chemische Zusammensetzung u. mikroskopisches Gefüge, Zusammenhang mit physikalischen Eigenschaften 261; Wande-

lungsfähigkeit verschiedener Körper in demselben 262; Legirungen mit Nickel 77; Aufnahme vom Organismus 222.  
 Eisen und Stahl, Ausdehnung bei hoher Temperatur 263.  
 Eisenanstriche 268.  
 Eisenchlorid, Bildung 77; Verwendung zu Synthesen 152 f.  
 Eisenerze 264 f.; elektrische Reduction 268.  
 Eisenerzröstgase, Verdichtung 289 f.  
 Eisenkohlenoxyd im Wassergas 295.  
 Eisensäure 78.  
 Eisensilicid 77.  
 Eisfarben 451.  
 Eisschwarz 451.  
 Eiweiss, Zersetzung mit Mineralsäuren 217.  
 Eiweissfäulniss 217.  
 Eiweisskörper, peptische Spaltung 213.  
 Eiweissstoffe, krystallinische 210 f.  
 Elaïdodistearin 354.  
 Elektrizität, Einwirkung auf reifende Bromalbergelatine 461.  
 Elektrischer Antrieb in Hütten- und Walzwerken 275.  
 Elektrisirung, negative Ueberführung bei niederen Drucken 20.  
 Elektrochemie, Literatur 2; in der Metallurgie 258.  
 Elektrolyse von Schwermetallhalogenverbindungen 29.  
 Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen, Literatur 88.  
 Elektrolyte, Verdünnungsgesetz 23.  
 Elektrolyte, starke, Dissociationsgleichgewicht 23.  
 Elektrolitische Leitung fester Körper bei hohen Temperaturen 29.  
 Elektrolytisches Verfahren in der Zuckerfabrikation 322.  
 Elektromotorische Kraft, Bestimmung derselben als Hilfsmittel für analytische Arbeiten 3.  
 Elektrostatische Ladungen, Zerstreuung durch Lichtwirkung 455.  
 Elementaranalyse, organische, Literatur 88; flüchtiger organischer Verbindungen 182.  
 Elkonal F 466.  
 Emodin 124, 430.  
 Emulsin 227.  
 Entwickler für Azofarbstoffe 449; photographischer, Untersuchungen über 467 f.



Enzym, Cellulose umwandelndes 226.  
 Enzyme, Verhalten zu asymmetrischen Verbindungen 101.  
 Epinephrin 226.  
 Erden, gebrannte schwarze 311; seltene, Literatur 34.  
 Erdöl, Geschichte der Bildung 360; Destillationsproducte in ihrer Verwendung als Leuchtöl 363.  
 Erucasäure 358.  
 i-Erythrit 106.  
 d-Erythronsäure 106.  
 Erythrose 105.  
 Essigsäure, Biologie 350.  
 Essigbakterien, Beiträge zur Kenntniss 347 ff.; Verhalten zweier verschiedener Rassen unter gleichen Ernährungs- und Züchtungsbedingungen 348; Hemmung ihrer Entwicklung durch Salze 349.  
 Essigbildner, Temperaturverhältnisse 350.  
 Essigfabrikation 347.  
 Essigsäure, Kryohydrat derselben 16.  
 Ester einbasischer Fettsäuren mit aromatischen Alkoholen 159.  
 Estergesetz von V. Meyer 160.  
 Estragol 135.  
 Etard'sche Reaction 139.  
 Eucalyptus makrorhyncha 429.  
 Eulactol 233.  
 Eurhodol 419.  
 Explosivstoffe 298 ff.; Wirkung derselben 298 f.  
 Extractionsverfahren von Netto für gold- und silberhaltige Erze 288.

## F.

Färbeprocess, Theorie 447.  
 Färberei und Druckerei, Literatur 444.  
 Farbbasen, freie, Natur derselben 386.  
 Farbe und chemische Constitution, Beziehungen 414 ff.  
 Farbenphotographie, Lippmann'sche 460.  
 Farbenreactionen in der Chemie der Fette und Oele 357.  
 Farbstoffe, Literatur 385 f.; neuere, Reactionen 388; schwefelhaltige, unbekannter Constitution 441.  
 Farbwaage in der Photographie 461.  
 Fermente 227 f.  
 Ferriarsenate 77.  
 Ferrit 261.  
 Ferrocarybonylcarybalkium 78.

Ferrocarybalkium, Einwirkung von Kohlenoxyd 78.  
 Fettderivate, nitrierte, elektrolytische Reduction 149.  
 Fette, Bildung aus Eiweiss 219.  
 Fette, geblasene 355; Zersetzung der Mikroorganismen 352.  
 Fette und Oele, pflanzliche, Unterscheidung von den thierischen 354; analytische Untersuchungsmethoden 354 ff.  
 Fette und Wachsorten, Literatur 351.  
 Fettsäuren, halogensubstituierte, Einwirkung von Wasser 141; flüchtige, Trennung 357; oxydierte 355.  
 Feuerung, rauchfreie 295.  
 Feuerungsanlagen 295.  
 Feuerungstechnik 295.  
 Fibrin 228.  
 Fibrinoglobulin 228.  
 Fibrinogen 228.  
 Filicinsäure 194.  
 Filixsäure 234.  
 Filixsäure 194.  
 Filosmensäure 234.  
 Filtration in der Zuckertechnik 320.  
 Firnisse, Beurtheilung 358.  
 Fische, Conservirung 240.  
 Fischmehl 252.  
 Fisetoldimethyläther 440.  
 Fittig'sche Reaction, Verkettung zwischen den Seitenketten 151.  
 Flavinduline 386, 419 f.; Einwirkung von Methylenverbindungen 420.  
 Flavonderivate 427 ff.  
 Flavopurpurintrimethyläther 430.  
 Flechtenarten, Untersuchungen 441.  
 Fleisch, Conservirung 249; Färben derselben 239, 240.  
 Fleischsäfte 232.  
 Flüssigkeitsgemische, Sieden derselben 9.  
 Fluor, Apparat zur Darstellung 72.  
 Fluoran 405; Nitrirung 142.  
 Fluorbromderivate 208.  
 Fluorbromessigsäurebromid 145.  
 Fluorescein und Fluoresceinchlorid, Phenylhydrazide 406.  
 Fluoresceinchlorid, Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat 143.  
 Fluorverbindungen 72 f.  
 Flußeisenerzeugung, Verhalten des Schwefels 273.  
 Formaldehyd, Nachweis u. Bestimmung 183, 371; Einwirkung auf Chinaldin 153.  
 Formaldehydbenzylhydrazon 181.

Formhydroximsäure, Derivate 116.  
 Formoguanamin 149.  
 Formylbenzhydramin 377.  
 Formylbernsteinsäureester 118.  
 Formylchloridoxim 132.  
 Formylmalonester 118.  
 Formylphenyllessigester 118.  
 Fractionirte Fällung gemischter Chlorid- und Bromidlösungen 17.  
 Frauenmilch, Zusammensetzung 220.  
 Fruchtbarkeit des Bodens, Einfluss der Farbe 248.  
 Fumar-Maleinsäure-Isomerie 93.  
 Fumarsäure, mikrochemischer Nachweis 136.  
 Funkspectren, ultraviolette, der Elemente 459.  
 Furanring, hydrirter, Isomerie 110.

## G.

Gährung, alkoholische 228; ohne Hefezellen 345.  
 Gährung in der Bierbrauerei 333.  
 Galenische Präparate, Prüfung 233.  
 Gallenfarbstoffprobe nach Huppert 221.  
 Gallocyanin 412.  
 Ganelin'sches Verfahren zur Verarbeitung von Blei-, Zink- und Silbersulfiden 278.  
 Gascomposimeter 267.  
 Gase, Lösungsvermögen 15.  
 Gashochofen für Fluß- und Roheisen 267.  
 Gasreactionen in der chemischen Kinetik 18.  
 Gaultherase 227.  
 Gaultherin 227.  
 Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen 2; gemischter Lösungen 24.  
 Generatorgase 294 f.  
 Genista tinctoris, färbender Bestandtheil 428.  
 Genistein 428.  
 i-Geraniolen, Bromirung 197.  
 Gerste zur Bierbrauerei 327 f.  
 Geschlechtsbildung der Pflanzen, Einfluss der Temperatur 246.  
 Gesetze, deren Anwendung in der organischen Chemie, Literatur 88.  
 Getreide, Lagern desselben 256.  
 Getreidebedarf von Deutschland 257.  
 Gewürze, Verschlechterung 241.  
 Gießereibetrieb 271.

Glas, Tabellen üb. Schmelzbarkeit u. s. w. 310; Constitution 309.  
 Glasfabrikation 309 f.  
 Gleichgewicht, Anschauung darüber 14.  
 Gleichgewichte, falsche 18 f.  
 Globin 211.  
 Globon 233.  
 d-Glucosebenzylphenylhydrazon 181.  
 Glucuronsäure, Reagens auf 181; Einfluss auf den Nachweis von Pentosen im Harn 219.  
 Glucuronsäuren, gepaarte, Bildung im Organismus 218.  
 Glucoronsaures p-Bromphenylhydrazin 106.  
 Glutaconsäureester, Polymerisation 125.  
 Glutaminsäure 101, 215.  
 Glutarimide und Derivate 174.  
 Glyceride, gemischte 353.  
 Glycerin, Abspaltung von Wasser 194; stearinsäures, Verseifung 14.  
 Glycid, Addition von Ammoniak 166.  
 Glycinfarbstoffe als Sensibilisatoren 466.  
 Glycocoll aus Eiweißkörpern 215.  
 Glycogen 228; Bildung 218; Nachweis 240.  
 Glycolaldehyd 131.  
 Glycollsäure 194.  
 Glycosamin, Entstehung bei der Eiweißspaltung 217.  
 Gold, Metallurgie 279 ff.; Production 279; Löslichkeit in Wasser 280; Fällung aus Lösungen durch Pyrite 280; colloidales 17; platinhaltiges, Scheidung 283.  
 Goldbergbau, west-australischer 281.  
 Goldchloriddoppelsalze, abnorme, verschiedener Basen 181.  
 Goldcyanide, Erhöhung des Lösungsvermögens 48.  
 Goldlager, neue 280.  
 Goldschmidt'sches Verfahren zur Reduction und Erhitzung 276.  
 Golfstromwärme, Messungen 245.  
 Gossypetin 430.  
 Granatrinde, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 233.  
 Graphitsäure 50.  
 $\psi$ -Graphitsäure 50.  
 Gründung 251 f.  
 Guajiform 231.  
 Guano von Damara-Land 252.  
 Guejarit, künstlicher 42.  
 Gummidruck 474.  
 Guß, schmiedbarer 275.  
 Gußeisen, Schmelzpunkt 271.

Gyps, Erhärten 310; Ursache der Erhärtung 45.

## H.

Hämatin 221.  
 Hämatinsäure, zweibasische 221.  
 Hämatoporphyrin 221.  
 Hämatoxylin, Alkylderivate 440.  
 Halbwollefarbstoffe, basische 393.  
 Halogenalkylate und quaternäre Ammoniumbasen 88.  
 Halogene, Substitution durch Hydroxyl und Alkylolyl 141.  
 Halogensilbergelatintrockenplatten für Diapositive 461 f.  
 Harnsäure, Bildung aus Adenin und Guanin 223; Zerstörung im Organismus 224.  
 Harnstickstoff als Pflanzennährstoff 249.  
 Harnstoff, Bildung aus Kohlenoxyd und Ammoniak 162; Bildung im Organismus 222 f.; Bestimmung 223.  
 Harnstoffderivate des m-Amidophenols 379.  
 Harze, chemische Analyse 233; Balsame und Gummiharze, Analyse, Literatur 87.  
 Hefe, Bereitung, Fehler, die in der Praxis leicht vorkommen 339 f.; Verwerthung 335; in der Bierbrauerei 333 f.  
 Hefeconserven 334.  
 Hefezellen, Prefsaft 228.  
 Hemimellithsäure 197.  
 i-Heptan 362.  
 Heteroalbumose 214.  
 Hexachloroketodihydrobenzol 94.  
 Hexahydrophthalensäuren 106 f.  
 Hexaoxyanthrachinon 433.  
 Hexaoxyanthrachinondisulfosäure 434.  
 Hippursäure 101.  
 Histidin 215, 216.  
 Histon 211.  
 Hochöfen, Begichtung 266.  
 Hochofengichtgas, Anwendung 265, 266, 295.  
 Hochofenguß 271.  
 Hochschulen, technische, Promotionsrecht 367.  
 Holz, trockene Destillation 293.  
 Homovitamin 430.  
 Hopfen 329 f.; conservirter 329.  
 Hüttenkunde, Literatur 259 f.  
 Huminsäure 293.  
 Hydrazetylaceton 153.

Hydramin 467.  
 Hydrastin 235.  
 Hydrastininchlorhydrat 232.  
 Hydrate, Beständigkeit beim Schmelzen oder Lösen 15.  
 Hydrazindithionat 53.  
 Hydrazine, Umsetzung mit Phenolcarbonaten 162.  
 Hydrazinnitrate 53.  
 Hydrazinsalze, anorganische 53.  
 Hydrazinsulfite 53.  
 Hydrazone, Spaltung 181.  
 Hydrazonfarbstoffe 397.  
 m-Hydrazotoluol 372.  
 Hydrindenglycol, Wasserabspaltung 131.  
 Hydrindon, Nitrierung 142.  
 $\beta$ -Hydrindon 131.  
 Hydrochinon, Verbindung mit p-Phenylendiamin als Entwickler 467.  
 Hydrochinonderivate als Entwickler 466.  
 Hydrolyse 150 ff.; in Salzlösungen 24.  
 Hydroschweflige Säure 66.  
 Hydroxylamin, Bildungsweise 55 f.; aufgefaßt als Derivat des Wasserstoffsperoxydes 55.  
 Hydroxylaminverbindungen, anorganische 55.  
 Hylootropisomere Körperformen 7.  
 Hyperborate 52.  
 Hypertitanate 52.  
 Hypochlorit — Chloratgemische, Untersuchung 307.  
 Hypochlorite, Umwandlung in Chlorate 306.  
 Hypochloritfabrikation 305 f.  
 Hypochloritlösungen, hochprocentische 73 f.  
 Hyponitrite, Darstellung 37.  
 Hypoxanthin, Ueberführung in Harnsäure 223.

## I.

Imidobiazolonylmercaptan 115.  
 o-Imidobenzyl 177.  
 Imidodicarbonsäure 206.  
 Imidodihydroxamsäure 206.  
 Immedialblau C 451.  
 Immedialschwarz 442, 451.  
 Indazol 178.  
 Indazolderivate 92.  
 Indazoldiazohydrate 177.  
 Indazoldiazohydroxyd 391.  
 Indazolotriazole 177, 391; Derivate 179.  
 Indazolylazodimethylanilin 392.

Indazolyazo- $\beta$ -naphtol 392.  
 Indazolyazo- $\beta$ -naphtolanhydrid 392.  
 Indicatoren, Ostwald's Theorie 404.  
 Indigo 437 ff.; Literatur 444; künstlicher 452; natürlicher, Gährungsproceß 437; Homologe 438; Analyse desselben 438; Sulfurirung 439; Druckverfahren 453; Vorkommen eines gelben Farbstoffes in demselben 439.  
 Indigoküpe 452; Untersuchungen über 439.  
 Indigosalz, Anwendung 453.  
 Indigotrisulfosäure 438.  
 Indigroth, Trennung von Indigblau 439.  
 Indigweiß 453.  
 Indoinblau 423.  
 Indol 196; aus Eiweißkörpern 214.  
 Indoxylcarbonsäureester 385.  
 Indoxylkörper 438.  
 Indoxylschwefelsäure, Bestimmung im Harn 225.  
 Induline 420.  
 Ingwer, Cultur- und Handelssorten 242.  
 Invertin, Darstellung 227.  
 Ionen, specifische Beweglichkeit 21; Wanderungsgeschwindigkeit 22; Spaltung mehrwerthiger Salze 23; Spaltung concentrirter Kalium- und Natriumsulfatlösungen 24.  
 Ionen 198; Bromirung 197.  
 Ionisation starker Elektrolyte in verdünntem Alkohol 12; geschmolzener Nitrate 23.  
 Ionisationsisomerie 128.  
 Iononproceß 87.  
 Iridium, Reinigung desselben 82.  
 Irisblendenverschluss 454.  
 Iron 195.  
 Isatin 437.  
 Isatine, substituirte 437.  
 Isatinsaures Alkali 437.  
 Isatosäure 176.  
 Isomerie; Arten, Literatur 88; physikalische 94; dynamische 94, 96.  
 Isomerisation aliphatischer Halogenverbindungen 185.  
 Itaconsäure 119, 127.

## J.

Jamesonit 42.  
 Janusfarben 393.  
 Japanische Stahlwerke 264.  
 Jasmal 196.

Jasmin 196.  
 Jasminblüthen 196.  
 Jod, Vorkommen in der Luft 246; Lösung in geschmolzenem Schwefel 67; Einwirkung auf Alkalilauge 75.  
 Joddampf bei niedriger Temperatur 74 f.  
 Jodgehalt der Luft 74.  
 Jodoniumderivate 187.  
 Jodphenylacetylen, Addition mit Anilin 137; Reaction mit Natriummalonester 155.  
 Jodsäure, Basicität 76.  
 Jodstickstoff 75 f.; Zersetzung durch das Licht 456.  
 Jodothylin 213.  
 Jodwasserstoff, Lösungswärme 75; Oxydation durch Bromsäure 14; Einwirkung der Temperatur auf Bildung und Zersetzung 18.  
 Jodzahl 354; der Eiweißkörper 213.

## K.

Kämpferid 429.  
 Kaffee, Conservirung des Aromas 241; Harzglasur 241.  
 Kalium- $\beta$ -ferrioyanid 78.  
 Kaliumferrosulfat 78; Krystallwassergehalt 7.  
 Kaliumoxyd, Bildungswärme 11.  
 Kaliumpermanganat in der Photographie 470 f.  
 Kaliumpersulfat, Einwirkung auf arom. Kohlenwasserstoffe 144.  
 Kaliumracemat, racemische Umwandlung 99 f.  
 Kaliumsulfantimonit, Einwirkung von Metallsalzlösungen 59.  
 Kalk, Löslichkeit in zuckerhaltigen Flüssigkeiten 44; wasserfreier Bildungswärme 44.  
 Kartoffeln, Düngung 336.  
 Kartoffelsorten, Anbauwerth 335 f.  
 Katalysatoren, Wirkungen derselben 13 f., 32.  
 Ketone, Reaction auf 181; Addition von Phosphorsäure 188; aromatische jodirte 141.  
 o-Ketone 188.  
 Ketonsäureester, Umsetzung mit Mercaptanen 160.  
 Kleinfärberei u. Nebenindustrien, Literatur 444.

- Knallgas, Vereinigung desselben 18 f.  
 Knallquecksilber, Einwirkung auf Benzolkohlenwasserstoffe 15.  
 Knallsäure, Additionsproducte 116.  
 Knochenmehl 308.  
 Kobalt, Atomgewicht 78.  
 Kobaltiaksalze 79.  
 Kobaltoxyde 78 f.  
 Kobaltsalze, Lichtempfindlichkeit 456.  
 Koëme-Oel 354.  
 Kohle, Verbrennung in Sauerstoff 50.  
 Kohlehydrate, Einwirkung von Bromwasserstoff 181.  
 Kohlenoxyd, Zersetzung durch Metalloxyde 49; Bestimmung in der Luft 246.  
 Kohlenoxydelement 28.  
 Kohlensäure, Reduction 49.  
 Kohlenstaubfeuerung 295.  
 Kohlenstoffbestimmung, calorimetrische, im Eisen 263.  
 Kohlenwasserstoff, neuer, der aromatischen Reihe 364.  
 Kohlenwasserstoffe, ungesättigte, aus Alkoholen 132.  
 Kohlepapier, sepiafarbenes, Darstellung 474.  
 Koji-Pilz 344.  
 Koksfabrikation 268.  
 Koksöfen 268.  
 Koksöfengase, Reinigung 268; zu Beleuchtungszwecken 269; als Kraftgas 270.  
 Kreatinin, Darstellung 223.  
 Kresiform 231.  
 Kresole, Verhalten gegen Brom 370.  
 Kressenöle 235.  
 Krypton 246.  
 Krystalle, flüssige 5 f.  
 Krystallstrukturverbindungen 8, 15.  
 Krystallviolett, Leukobase 401.  
 Krystallwassergehalt von Salzen 7; verschiedener Körper 17.  
 Kuminilosazon 457.  
 Kunstsandsteine, Literatur 311.  
 Kupfer, Metallurgie 284 ff.; Production 284; Nachweis geringer Mengen 38; Verbindungswärme mit Zink 10; colloidales 38; fein vertheiltes 38; Verbreitung in der Pflanzenwelt 38; metallisches, Einwirkung von Chlor 456; und seine Verbindungen, Einwirkung von Phosphorwasserstoff 39 f.  
 Kupferantimonglanz, künstlicher 42.  
 Kupferchlorat, basisches 39.  
 Kupferchlorür, Verbindung mit Kohlenoxyd 39.  
 Kupfercyanür, Bildungsweise 40.  
 Kupferhüttenprocess 284 f.  
 Kupferhypophosphit 40.  
 Kupferlegirungen, Beständigkeit 286.  
 Kupferlithiumbromid 39.  
 Kupferphosphid 39.  
 Kupferphosphür 40.  
 Kupfersulfatlösungen, Elektrolyse 286.  
 Kupulofengufs 271.
- L.**
- Lactambildung 172.  
 Lactase 227.  
 ε-Lacton 166.  
 Lactonbildung 167.  
 Lactone, Verhalten zu Ammoniak 172.  
 Latentes Bild, Natur desselben 463.  
 Laurin 353.  
 Lauronolsäure 204.  
 Lecithin, Trennung vom Protargon 220; Einwirkung auf Stearin u. Palmitinsäureester 220.  
 Leitfähigkeit von Salzlösungen, Einfluss der Verdünnung 20 f.; moleculare, von Alkalichloriden und -nitraten 21; von Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd 8; Bestimmung derselben als Hilfsmittel für analytische Arbeiten 3.  
 Lemongrasöl 197.  
 Leuchtgas 296 f.  
 Leucin 214.  
 Leukocyten, Zerfall derselben 222.  
 Leukothionol 413.  
 Leukothionolin 413.  
 Licht, spectral zerlegtes, Einwirkung auf Jodsilber mit Silberunterlage 458.  
 Lichtfarbe, Einwirkung auf das Wachsthum der Pflanzen 254.  
 Limonen d. l. inactives 98.  
 Linalool 196.  
 Linalylacetat 196.  
 Lithium, Funkenspectrum 459.  
 Lithiumchlorid, Verbindungen mit Aethylamin 137.  
 Lithiummonomethylammonium 204.  
 Lithiumoxyd, Bildungswärme 11.  
 Löslichkeitscoefficienten von Flüssigkeiten 15.  
 Lösungen, feste 17.  
 Lösungsgeossen, Einfluss auf die Ausbildung der Chlornatriumkrystalle 6.  
 Lösungsmittel, Ursache der ionisirenden Kraft derselben 20.

Lösungscurven 99.  
 Luft, flüssige, Anwendung in der Metallurgie 259.  
 Lufttemperaturen, Messungen 245.  
 Lupinensamen, Alkaloide 235.  
*Lupinus luteus*, Eiweißstoffe der Korymben 216.  
 Luteolin 428.  
 Lysin 205, 215, 216.

## M.

Mac Lagan'sche Reaction 234.  
 Mälzerei 330.  
 Magnalium 277.  
 Magnesium, Einwirkung auf Salzlösungen 43.  
 Magnesiumcarbonat, wasserfreies 43.  
 Magnesiumoxyd, Bildungswärme 11.  
 Magnesiumphosphid 43.  
 Magnetische Aufbereitung von Eisenerzen 264 f.  
 Maischen, Entschalen derselben 337 f.  
 Maischverfahren 331 f.  
 Maiskeimmasse 253.  
 Malachitgrünreihe, Farbstoffe 399.  
 Malid 104.  
 Malonester, Reactionen mit Chinonen und Indonen 154.  
 Malongruppe, räumliche Verhältnisse 154.  
 Malonsäure, Condensation mit Mesityloxyd 169.  
 Maltose, Hydrolyse derselben 12.  
 Malz, Beurtheilung 330; schimmeliges, Einwirkung auf Würze und Bierextract 330.  
 Mandelsäure, Drehungsvermögen und Ionenspaltung 5.  
 Manganalaupe 38.  
 Manganchloride 77.  
 Manganchlorür, krystallisirtes 76.  
 Mangandioxyd, Doppeljodate 77.  
 Manganisenindustrie in Rußland 264.  
 Manganophosphat 77 f.  
 Manganosalze, Einwirkung von Ammoniak 76.  
 Manganpräparate, Fabrikation 308.  
 Mangansalze in der Photographie 473.  
 Margarine, Gehalt an Tuberkelbacillen 238.  
 Margarinegesetz in Deutschland 238.  
 Martensit 261.  
 Martinöfen, kippbare 271.  
 Martinprocels 271; Mangan Gehalt 272.  
 Martinstahl, verbesserter 277.  
 Massenverhältnisse chemischer Verbindungen 3 f.  
 Maywood-Brausystem 332.  
 Melanine 217.  
 Melasseentzuckerung 325.  
 Melassetorfmehl 253.  
 Membran, Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 22.  
 cis-Menthan-1, 2-dichlor-6, 8-diol 201.  
 Menthen 132.  
 Menthol 94.  
 Mercuriol 230.  
 Mercurojodid, Einwirkung von Jodkalium 46.  
 Mesaconsäure 127.  
 Mesityloxyd, Condensation mit Malonsäure 169; Oxime 115.  
 Metahemipinsäure 440.  
 Metalle, Löslichkeit in gemischten Salzlösungen 25 f.  
 Metalliake 204.  
 Metallographie 261.  
 Metallsalze, zweiwerthige, Aethylen- u. Propylendiaminverbindungen 79.  
 Metallurgie, Literatur 259 f.  
 Metaphosphimsäuren 58.  
 Metargon 246.  
 Methebenin 93.  
 Methebenol 93.  
 Metho, Bezeichnungsweise 90.  
 Methosafranin 419, 420.  
 Methylacetanilidsulfosaures Natrium 231.  
 $\alpha$ -Methyläpfelsäure 105.  
 Methyl-o-aminophenol, Oxydation 420.  
 Methylanisidin 180.  
 $\beta$ -Methylantracen, Polymerisation 124.  
 Methylbenzole, Nitrirung 371.  
 Methylbernsteinsäureamylester 100 f.  
 Methylchloräthylketon 185.  
 Methylcocain 234.  
 Methylcyklohexanon 125, 199.  
 Methylendiguajacol 232.  
 Methylendiphenyldiimid 147.  
 Methylengruppen, Bestimmung von 183.  
 Methylenpapaverin 154.  
 Methylensulfat 170.  
 Methylfural 183.  
 $\beta$ -Methylglucosid, Fütterung 219.  
 Methylharnsäuren 95.  
 Methylheptonon 183.  
 p-Methylmalachitgrünleukobase 399.  
 Methylcitronensäure 155.  
 Methyloxytrimesinsäure, Esterbildung 160.

Methylphenylecyklohexenon 125.  
 Methylphenylisopropylphenylecyklohexenon 125.  
 Methylpiperazin, Ringschluss 174.  
 Methyl-i-propylhexahydrofluoren 185.  
 Methyluracil 173.  
 Methylviolett 138.  
 Miargyrit, künstlicher 41.  
 Milch, Grundsätze über den Verkehr mit 236; Bestimmung des Fettgehaltes 237; Bestimmung des Schmutzgehaltes 237; Einfluss des Lichtes auf das Sauerwerden 237; Uebergang des Futterfettes in dieselbe 254.  
 Milchsäure, Anwendung im Gährungsgewerbe 340 f.  
 Mineralöle, spontane Oxydation; Oxydation zu Fettsäuren 360.  
 Mineralöle u. Nebenproducte, Literatur 88.  
 Minetteablagerung 264.  
 Mischungen, binäre, Siedepunkte 15.  
 Molekülverbindungen 17.  
 Molekulargewichte von Hydroxylverbindungen 5.  
 Molisch'sche Reaction 214.  
 Molybdänjodsaure Salze 78.  
 Molybdänoxyde 69.  
 Molybdänsäure, Titration 69.  
 Monoaminocyanurwasserstoff 149.  
 Monobromglutarestere, Reaction mit alkoholischem Kali 163.  
 Monochloracetylchlorid 195.  
 Monochromatische Lichtquelle 458 f.  
 Montansäure 293, 364.  
 Montanwachs 364.  
 Morin 424.  
 Morphin, Constitutionsfrage 179.  
 Morpholin, Zerlegung durch erschöpfende Methylierung 179.  
 Motoren zum Antrieb der Walzenstrassen 275.  
 Multirotation 96.  
 Muscarin 412.  
 Myricetin 429.  
 Myristin 353.  
 Myrticolarin 429.

## N.

Nachgährungstemperaturen 342.  
 Nachproducte, Verarbeitung, Literatur 324.  
 Nährstoff, Heyden 233.  
 Nahrungsmittelchemie, Literatur 243.  
 Naphta, kaukasische und amerikanische 193.

Naphtacridin, Farbstoff 409.  
 Naphtalanmorpholin 92; Zerlegung 179.  
 Naphtalin, Nitrierung 142.  
 Naphtalinindigo 438.  
 Naphtalindioxy-k-Säure 383.  
 Naphtalinreihe, Untersuchungen in derselben 382 f.  
 Naphtalinsulfosäuren, gechlorte 383.  
 Naphtalintrisulfosäure -1,3,5- 383.  
 Naphtalindiazotirschwärz 396.  
 i-Naphtazarin 426.  
 Naphtazaringruppe 425.  
 Naphtazoniumfarbstoff 422.  
 Naphtensäure, Verwerthung 363.  
 Naphtochinonamidosalicylsäure 427.  
 Naphtochinone, Derivate 385.  
 Naphtodiphenazin 426.  
 Naphtoflavon 428.  
 Naphtolaldehyde 382.  
 Naphtolgelb, Ueberführung in einen chinonimidfarbstoff 419.  
 Naphtopurpurin 427.  
 Naphtopyrogallol 426.  
 $\beta$ -Naphtylamidomalonensäureester 438.  
 $\alpha$ -Naphtylamin, Acetylierung 162.  
 1,4-Naphtylendiamin-2-sulfosäure, Diazotirung 395.  
 $\beta$ -Naphtylindoxylsäureester 438.  
 Natriumamalgam 46.  
 Natriumammoniumracemat 98.  
 Natriumcarbonat, primäres, Zersetzung 36.  
 Natriumhydrosulfid, Abscheidung aus Lösungen 452.  
 Natriumhypochlorid, krystallisiertes 74.  
 Natriummalonester, Umsetzung mit Acetylenoxyd und Epichlorhydrin 166.  
 Natriumnitrit, gelbe Farbe 37.  
 Natriumoxyd, Lösungswärme 36; Bildungswärme 11, 36.  
 Natriumphenylacetylen, Addition an Ketone 156.  
 Natriumphosphat, Entwässern desselben 36.  
 Natrium-i-propylat, Zerfall bei höherer Temperatur 157.  
 Natriumsulfat, Bildung aus Kochsalz 67.  
 Natriumthiosulfat, Beständigkeit des Hydrates 15 f.; Zerfall in die Componenten 67; saures wasserfreies 468.  
 Nebennieren 225 f.  
 Negativlacke, feste, Darstellung 474.  
 Negativpapier 462.  
 Nematode der Zuckerrübe 314.  
 Neodym, reines 48, 49.

Neon 246.  
 Nernstlicht 29.  
 Nerogen D 449.  
 Neurin 220.  
 Nickel, Atomgewicht 80; Metallurgie 286.  
 Nickelstahl 286 f.  
 Nigeosine in der Photographie 465.  
 Nilblaugruppe 412.  
 Nitragin 254 f.  
 p-Nitranilin, diazotirtes, Haltbarkeit 378.  
 Nitrate der Alkalien, hygroskopische Eigenschaften 37.  
 Nitrierbarkeit tertiärer Wasserstoffatome 142.  
 Nitroaceton 206.  
 Nitroaliphylaminonaphtolsulfosäuren 383.  
 Nitroaminophenol 147.  
 p-Nitro-o-anisidin 451.  
 Nitroanthrachinone, partielle Reduction 435.  
 Nitroanthrachinonsulfosäuren 436.  
 p-Nitroantidiazobenzylsalze 117.  
 Nitroazoparaffine 390.  
 Nitroazid, Verwendung zu Azofarbstoffen 386.  
 Nitrobenzol, Einwirkung von Natrium 206.  
 o-Nitrobenzylbasen 191.  
 p-Nitrobenzylchlorid, Einwirkung auf Dimethylamin 138, 400.  
 o-Nitrobenzylformylbasen 192.  
 p-Nitrobenzylnitramin 139.  
 Nitrocampher 96.  
 Nitro-p-chinon 147.  
 Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols 143.  
 o-Nitrodiazooimide 132.  
 Nitrodimethylaniline 375.  
 Nitroflavinduline 419.  
 Nitrofluorane 142, 405.  
 Nitrogruppe, Beeinflussung der Basicität 191.  
 Nitrohomophthalsäure 143.  
 Nitrokörper, aromatische, elektrolytische Reduction 372 f.  
 Nitromethan, Condensation mit aromatischen Aldehyden 153.  
 α-Nitronaphtalin 382.  
 Nitronaphtalindisulfosäure -1, 3, 8-, Umlagerung 384.  
 Nitro-α-Naphtochinonoxime 383.  
 Nitronitronaphtole 384.

Nitroparaffine 122; aus Petroleumkohlenwasserstoffen 142.  
 o-Nitrophenol 206.  
 p-Nitrophenylhydrazin, Reagens auf Aldehyde und Ketone 181.  
 Nitro-i-propylalkohol, Oxydation 206.  
 Nitroprussidsalze in der Photographie 472.  
 Nitro-i-rosindulin 417.  
 Nitrosäuren und Nitroestersäuren, Derivate 139.  
 Nitrosamine, primäre 116 f.  
 Nitrosobenzol 94, 315; aus Anilin 146, 147; Reaction mit Salzsäure und Bromwasserstoff 140.  
 p-Nitrosodimethylanilin 375.  
 Nitrosoguanidin 117.  
 Nitroso-Thiohydantoin 125.  
 Nitrosoverbindungen, Condensation mit Methylenderivaten 387.  
 ω-Nitrostyrol 153.  
 m-Nitrotoluol, elektrolytische Reduction 150, 372.  
 p-Nitrotoluol, Einwirkung von Natrium 206.  
 Nitrosourethan 116.  
 Nitroverbindungen, aromatische, elektrolytische Reduction 150.  
 Nitroxy-α-naphtochinon 385.  
 Nomenclatur der organ. Chem. 90.  
 Nopinolglycol 202.  
 Normalelemente, innerer Widerstand 3.  
 Normalspectren zur Messung der Wellenlänge im Ultraviolett 459.  
 Nucleine 212.  
 Nucleoproteid 213.  
 Nutrose 238.

## O.

Oberflächenspannung v. Salzlösungen 5.  
 Objectiv für Kinematographen 455.  
 Objective 454 f.  
 Oefen zum Erwärmen von Flußeisen und Flußstahlblöcken 276.  
 Oele, geblasene 355.  
 Oelsäure, Trennung von festen Säuren 356.  
 Oleodistearin 353.  
 Optisch active Körper 96 ff.  
 Optisch inactive Körper 109.  
 Optische Activität, Einfluß einiger Elemente 97; Beziehung zur chemischen Constitution 97; Homologie 97 f.  
 Optische Antipode, Schmelzpunkte 99.  
 Orcylaldehyd 382.



Ornithin 205, 215, 216.  
 Orthochromatische Wirkung, Zusammenhang mit der charakteristischen Curve photographischer Platten 464.  
 Orthoständige Substituenten, Einfluß auf physikalische Eigenschaften 376 f.  
 Ortal 420.  
 Osazone Reinigung 106.  
 Osmium, Verflüchtigung 81; Verbindungen 81 f.  
 Osmotischer Druck ätherischer Lösungen 9; kinetische Theorie 9.  
 Ovarien, wirksame Substanz 227.  
 Oxäthyl dimethylamin 180.  
 Oxäthyl malonsäureamid 166.  
 Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze 79.  
 Oxalsäure, Bestimmung im Harn 224.  
 Oxalsäurelösungen, Zersetzung im Lichte 457.  
 Oxazinfarbstoffe, Constitution 410.  
 Oxime, elektrostatische Verhältnisse 114; directe Verbindung mit verschiedenen Agentien 187.  
 Oximido-Imidazolone 124.  
 Oximido-Oxazolone 124.  
 Oxoniumhydrat 136.  
 Oxyaldehyd der Benzol- und Naphthalinreihe, Darstellung 186, 381.  
 Oxyanthrachinone, stickstoffhaltige 434.  
 Oxyanthrarufinsulfosäure 432.  
 Oxyazobenzol 123.  
 Oxyazokörper, Constitution 389.  
 Oxybenzalacetophenone 90.  
 Oxybenzylalkohol 140.  
 Oxybenzylbromide, acylierte, Verkettungsprodukte 156.  
 o-Oxybenzylnitroaniline 192.  
 $\beta$ -Oxybuttersäure, Vorkommen im Harn 219.  
 $\gamma$ -Oxycarboxystyryl 385.  
 $\gamma$ -Oxycarboxystyrylcarbonsäureester 385.  
 o-Oxychinolinglucuronsäure 218.  
 Oxychryszin 433.  
 Oxychryszinsulfosäure 432.  
 Oxydationen 144 ff.  
 Oxyde, condensirte der seltenen Erden 47 f.  
 Oxyflavon 428.  
 Oxyhydrochinonaldehyd 382.  
 Oxyketonfarbstoffe 424 ff.  
 Oxy-naphtalinsulfosäuren 383.  
 2-Oxy- $\beta$ -naphtochinon 385.  
 2-Oxy- $\alpha$ -naphtochinon-3-sulfosäure 385.  
 Oxy-naphtolflavon 428.  
 Oxyphenylendiquecksilberdichlorid 209.  
 p-Oxyphenylphthalazon 403.

Oxyphenylquecksilberchlorid 209.  
 p-Oxyphthalanil 403.  
 m-Oxyphthalanilsäure 379.  
 Oxystyrogallol 431.  
 m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd 382.  
 Ozon, Dichte und Molekulargewicht 65; Verwendung zur Oxydation 145.  
 Ozonverfahren in der Zuckerfabrikation 319, 322.  
 Ozotypie 473.

## P.

Palladium, Atomgewicht, elektrolytische Abscheidung, organische Verbindungen desselben, Reductionsvorgänge bei Gegenwart desselben 81; zur Tönung von Silberpapieren 473.  
 Palmitin 353.  
 Palmitinsäureester, Ausnutzung im Darm 220.  
 Paracholesterin in Weizenöl 354.  
 Paraconsäuren 127.  
 Partialaffinität 134.  
 Partinum 277.  
 Patentrecht, deutsches 367.  
 Patioproceß, Theorie 289.  
 Pentabromfluoräthan 145.  
 Pentamethylen 362.  
 Pentamethylendiamin 205, 215.  
 Penthiophenring 169.  
 Pentosen, Nachweis im Harn 219; methylirte, quantitative Bestimmung 184.  
 Perbleisäure 53.  
 Perborate, Verhalten 47.  
 Perchloräthyl, Oxydation 145.  
 Perchlorat, im Chilisalpeter 252.  
 Perchlornaphtol-3, 6-disulfosäure 394.  
 Perlit 261.  
 Pessulationen, Reaction mit Jodionen 13.  
 Pervanadinsäure, pyro- und ortho- 62 f.  
 Petroleum, Entstehungsweise 359 f.; Production 362; Literatur 357.  
 Pferdefleisch, Nachweis 240.  
 Pflanzenextracte 232.  
 Phenacetinsulfosaures Natrium 231.  
 Phenegol 230.  
 Phenmorpholin 180.  
 Phenol, Bestimmung im Harn 225.  
 Phenolcarbonate, Umsetzung mit Hydrazinen 162.  
 Phenole, quantitative Bestimmung 370 f.; bromirte Abbaureaction 133; äthylirte 152; Verhalten gegen Brom 370;

- Verbindungen mit Chlorcalcium 186, 371.  
 m-Phenolhaloide, Beständigkeit 187.  
 Phenolphthaläin, Constitution 402.  
 Phenolphthaleinoxim 403.  
 i-Phenosafranin 410.  
 $\beta$ -Phentriazin 92.  
 Phenylacetaldehyd 145.  
 $\alpha$ -Phenylacetessigester 118.  
 Phenylamidoessigsäure 135; aus Eiweißkörpern 215.  
 Phenylamylamidoessigsäure 185.  
 Phenylazomethinphenyl 91.  
 Phenylcarbinolacetessigester 118.  
 Phenylcitraconsäure 127.  
 Phenyl-2,7-dimethylacridin 407.  
 Phenyl-i-dinaphazonium und Derivate 418; Spectrum 414.  
 Phenylendiquecksilberdiacetat 209.  
 Phenylessigsäure 146.  
 Phenylglycin, Alkalischemelze 437.  
 Phenylglycin-o-carbonsäure 382.  
 Phenylglyoxylcarbonsäure 426.  
 Phenylhydrazon 121.  
 Phenylhydrazonketophenylpyrazolon-carbonsäureester 397.  
 Phenylhydroxylamin 206.  
 Phenylimine 190.  
 Phenylmethylpyrrolidin 172.  
 Phenylnaphtophenazonium, Substitutionsproducte 417; Spectrum 414; Sulfosäuren 421.  
 Phenylnitromethan 391; Ueberführung in Benzaldehyd 380; Constitution 122.  
 Phenylquecksilberacetat 209.  
 Phenylvaleriansäurechlorid, Einwirkung von Aluminiumchlorid 165.  
 Phloroglucin, Darstellung 379.  
 Phloroglucinaldehyd 382.  
 Phloroglucintricarbonsäureester 164.  
 Phomabetaekrankheit 317.  
 Phosphine 408.  
 Phosphor, allotrope Modificationen 57; Bestimmung in organ. Substanzen 183.  
 Phosphorcalcium 44.  
 Phosphorige Säure, Bildung von löslichen Doppelsalzen 58.  
 Phosphorite 308.  
 Phosphorsäurebestimmung in Phosphaten 309.  
 Phosphorsuboxyd 57 f.  
 Phosphorwolframsäure, Verhalten gegen Eiweißkörper 215.  
 Photochemie, Literatur 89.  
 Photoelektrisches Zerstreuungsvermögen 455.  
 Photographie in natürlichen Farben 460.  
 Photographisches Bild, Entwicklung 31.  
 Phototropie 457.  
 Phtaleine 401 ff.  
 Phtalide, Umlagerung 402.  
 Phtalimidkalium 185.  
 Phtalimidoacetonäthylmercaptol 208.  
 Phtalimidsulfonal 208.  
 Phtalonsäure 426.  
 o-Phtalsäure, Monosubstitutionsproducte, Salze mit Anilin 137.  
 Phtalsäures Anilin, Zersetzung beim Erwärmen 137.  
 Phtalureid 177.  
 Phtalylglutaster 165.  
 Picen 165, 370.  
 Pigmentdruck, Papier zur doppelten Uebertragung 474.  
 Pinakolin aus Pinakon 164.  
 Pinenhaloidhydrate 202.  
 Pinolchlorhydrin 201.  
 Pinoloxyd 201, 202.  
 Pinon, Constitution 201, 202.  
 Pipecolin, inactives 98.  
 Piperidin, optisches Verhalten 109.  
 Piperidine, alkylirte, Addition von Sauerstoff 186.  
 Piperilosazon 457.  
 Plasmon 233.  
 Platin, Metallurgie 287.  
 Platindrucke, Verstärkung 474.  
 Platinlager, neue 287.  
 Platinoxalatverbindungen 79.  
 Platinverbindungen, complexe Salze 82.  
 Pochwerkbetrieb bei der Goldgewinnung 282.  
 Polymerie 124 ff.  
 Polarisation bei der Elektrolyse 29.  
 Polarisationsapparate 325.  
 Polymethylen-carbonsäuren 171.  
 Polymethylene, cyclische, des Erdöls 88, 361.  
 Polymethylenimine, physikalische Constanten 170 f.  
 Polyoxyanthrachinone, Darstellung 432, 434.  
 Portlandcement aus Hochofenschlacken 267.  
 Porzellan, ägyptisches 311.  
 Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nichtwässrigen Lösungen ihrer Salze 28.  
 Praseodym, reines, 48; Atomgewicht 49.

Prasindone 92, 418.  
 Primulinazofarbstoffe 424.  
 Propendiolamine, Synthese 166.  
 Propylen 94.  
 Propylglycol, Oxydation 102.  
 i-Propylitaconsäure 127.  
 p-Propylphenylmethyläther 185.  
 Protalbumose 214.  
 Protamine, Spaltung mit Säuren 216.  
 Protargon, quantitative Bestimmung 220.  
 Proteinsubstanzen aus Coniferensamen 216.  
 Prothebenin 93.  
 Prothenol 98.  
 Protocatechusäure 439.  
 Prozan 91.  
 Prozen 91.  
 Pseudoammoniumverbindungen 130.  
 Pseudobasen 129, 386.  
 Pseudoharnstoffe 121.  
 Pseudojonon 197.  
 Pseudomerie 117 f.  
 Pseudoracemie 98.  
 Pseudosäuren 123, 389.  
 Pseudotertiäre Natur secundärer Basen 376.  
 Pulegon u. iso-Pulegon, Constitution 198.  
 Pulegonhydrobromid 199.  
 Pulegonhydroxylamin 199.  
 Puringruppe, Studien in derselben 207.  
 Purinkörper, methylier, Verhalten im Organismus 224.  
 Puriribaum 430.  
 Purpurin, Condensationen mit Aminen 437.  
 Purpurinnatrium 425.  
 Putrescin 205.  
 Pyrgaryrit, künstlicher 41.  
 Pyrazin 173.  
 Pyridazin 173.  
 Pyridin, Nachweis von 181; Alkylierung 152; Lösungsmittel für Osazone 106.  
 Pyridinderivate, Darstellung 176.  
 Pyridiniumhydrate 130.  
 Pyrimidin und Derivate 173.  
 Pyritschmelzen 286.  
 Pyrocinchonsäure 127.  
 Pyrogallol 425.  
 Pyrogallolaldehyd 382.  
 Pyrogallolsuccinein 407.  
 Pyrographitsäure 50.  
 Pyrometer, pneumatischer 267.  
 Pyronine 399.  
 Pyroxylinlösungen, Darstellung 156.  
 Pyrrolgruppe, Literatur 88.

## Q.

Quecksilber, Apparat zum Reinigen 2;  
 Metallurgie 289 f.; wasserlösliches 46;  
 Bestimmung in Erzen 290.  
 Quecksilberchlorid, Einwirkung von  
 Natriumnitrit 46.  
 Quecksilberdiammoniumjodid, Dissocia-  
 tion 46.  
 Quecksilberjodid, Isomerie 7; Kry stall-  
 form 46.  
 Quecksilberluftpumpe, automatische 2.  
 Quecksilbermethyl, Einwirkung von  
 Stickstoffsuperoxyd 206.  
 Quecksilbersalze in der Photographie  
 472.  
 Quecksilbersulfat, Einwirkung von Acet-  
 aldehyd und Formaldehyd 209.  
 Quercetin 429.  
 Quittensamenöl 354.

## R.

Racemie 98; partielle 98.  
 Racemische Verbindungen, Spaltungs-  
 methoden 100 ff.  
 Racemkörper, flüssiger 98; Erkennung  
 99.  
 Radioactive Substanzen 31.  
 Radium, Spectrum 459.  
 Raffinadkupfer, Analyse 286.  
 Ramie 447.  
 Rancidität, Erklärung 351.  
 Ranson'sches Verfahren 323.  
 Rauchgase, Vegetationsschäden 296.  
 Reaction in nicht wässerigen Lösungen  
 26.  
 Reaktionsgeschwindigkeit, Anschauung  
 darüber 14.  
 Reaktionsregelmäßigkeiten 184 ff.  
 Reduction, elektrolytische, in Gegen-  
 wart von Formaldehyd 373.  
 Reductionen 148 ff.  
 Resodiacetophenon 153.  
 Resoflavin 442.  
 Resorcin, Condensation mit Oxalsäure  
 401, 443; Condensation mit Benzil  
 und Benzoin 401.  
 Resorcyaldehyd 382.  
 $\beta$ -Resorcylsäure 439.  
 Reversairmaschinen für Walzwerke 275.  
 Rhabarberon 430.  
 Rhabarberstoffe 430.  
 Rhaminose 429.

Rhamnetin 429.  
 Rhein 430.  
 Rhodamin, typisches primäres 379, 406.  
 Rhodanatokobaltische 80.  
 Rhus cotinus, Farbstoff der Blätter 429.  
 Rhus rhodanthema 429.  
 Riechstoffe 195.  
 Ringofengase 296.  
 Ringschließungen und Ringsprengungen 163 ff.  
 Roborat 233.  
 Röntgenstrahlen, spezifische Absorption der Metallsalze 458.  
 Röstgase aus Zinkblende, Zusammensetzung, Auftrieb u. s. w. bei der Schwefelsäurefabrikation 303.  
 Röstofen für Kupfergewinnung 285.  
 Röstofen, mechanischer, für Bleierze 289.  
 Roggenmalz, Verwendung in der Brauerei 330.  
 Roherdöle, Verarbeitung 363.  
 Rohspiritus, Apparate zur Rectification 346.  
 Rohrzucker, Krystallisation unter Einfluß des Lichtes 457; Nachweis und Bestimmung in Gegenwart von Milchsucker 184.  
 Rose naphtol 451.  
 Rosindone 419.  
 Rosindulin, Isomere 415, 418.  
 Rosolsäure, Einwirkung auf Phenylhydrazin 401.  
 Rothholz, Farbstoffe 439.  
 Rubidiumpersulfat 37.  
 Rubidiumpräparate, Darstellung 38.  
 Rübenaushebemaschinen 318.  
 Rutheniumverbindungen 80.

## S.

Sacchareine 407; in der Photographie 465.  
 Säure  $C_7H_{12}O_8$  95.  
 Säureamide, Bildung 173; elektrolytische Reduction 149; aromatische Hydrolyse 150.  
 Säuren, ungesättigte, Umlagerungen 127 f.  
 Säureschwarzblau N 394.  
 Säureviolett 4 B; in der Photographie 465.  
 Safraninazofarbstoffe, wasserlösliche 422.  
 Safraninone 421.  
 Saftreinigungungsverfahren 323.  
 Salicinroth 397.  
 Salpetersäure, Fabrikation 302; rauchende, Darstellung 56; Bestimmungsmethoden 302; Reduction 56.  
 Salzlösungen, gesättigte, Temperaturänderungen beim Verdünnen 11.  
 Samandaridin 235.  
 Samandarin 235.  
 Sambesischwarz 449.  
 Sanatogen 238.  
 Santonin, quantitative Bestimmung 233.  
 Santoninabkömmlinge, Untersuchungen 96.  
 Santonsäuremethylester, Oximierung 108.  
 Sauerstoff, Atomgewicht 65; Activierung 65; Berechnung seiner Vertheilung auf der Erde 65; stereochemische Betrachtungen darüber 159; vierwerthiger 186, 410.  
 Sauerstoffüberträger 67.  
 Scatol aus Eiweißkörpern 214.  
 Scatolcarbonsäure 217.  
 Scatolessigsäure 217.  
 Scheideschlamm, Vorkommen organ. Säuren in demselben 319.  
 Schieferöle 365.  
 Schilddrüse, jodhaltige Eiweißkörper derselben 212.  
 Schimmel, Beeinflussung des Biergeschmackes 330.  
 Schlackenreinigungsapparat 267.  
 Schleier des photographischen Bildes 468.  
 Schmelzofen, elektrischer, v. Memmo 298.  
 Schmelz- und Siedepunkte, Bestimmung mittelst flüssiger Luft 192.  
 Schnitzelpressen 318.  
 Schützenbach'sche Kästen 321.  
 Schweißöfen und Retorten 365.  
 Schwefel, Molekulargewicht 6; Molekulargewicht der verschiedenen Modificationen 65 f.; Bildung der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification 65; Isomerie 7; unlöslicher, Untersuchungen über 12; Bestimmung in organischen Substanzen 183; Bestimmung in Roh- und Flußeisen 263; Abspaltung aus Eiweiß 216.  
 Schwefeldioxyd als Lösungsmittel 8.  
 Schwefelfarbstoffe 451.  
 Schwefelkohlenstoff, Verbrennung 50; Condensationsproducte mit Wasserstoff und Kohlenoxyd 54.  
 Schwefelphosphorverbindungen 57.  
 Schwefelsäure, Production 302; Anhydridfabrikation 304; Concentration 303; analytische Methoden zur Bestimmung derselben 304; Fällung in eisenhaltigen Lösungen 26, 263; kry-

- stallinische Additionsproducte mit organischen Säuren 136; Zersetzung in galvanischen Elementen 67.  
 Schwefelsäureproceß, Beiträge z. Kenntniss desselben 56 f.  
 Schwefelwasserstoff, Constitution 36; Bildung aus den Elementen 18; Einwirkung mit Schwefelalkalien auf Doppelcyanide 41.  
 Schweflige Säure, Eigenschaften 302; Eigenschaften der flüssigen 66 f.; Anwendung in der Zuckerindustrie 328.  
 Schweinerothlauf, Mittel dagegen 232.  
 Scombrin 212, 216.  
 Scombron 211.  
 Scoparein 430.  
 Secco-Films 462.  
 Seeluft, Salzgehalt 246.  
 Seide, künstliche 300, 445.  
 Seifen, colloidales Verhalten 352.  
 Seifen, medicinische, Werthbestimmung 233.  
 Seifenlösungen, colloidales Verhalten 448.  
 Selen, Spectren 47.  
 Selenide der Alkalimetalle 67.  
 Selenige Säure als Reagens 234.  
 Selensäure, Trennung von Schwefelsäure 67.  
 Selenwasserstoff, Bildung und Zersetzung 18; in Wasserstoffgas 35.  
 Semicarbazid, Einwirkung auf Citral 196.  
 Semicarbazone 115.  
 Semidinumlagerung 391.  
 Senföl, Bestimmung im Senfmehl 233.  
 Sensibilisatoren, Farbstoffgemische 465 f.  
 Sensibilisirungsvermögen verschiedener Theerfarbstoffe 465.  
 Sensitometrie photographischer Platten 462.  
 Seoparin 430.  
 Serumalbumin, chemische Zusammensetzung 213.  
 Sesamöl, Reaction auf 238.  
 Siebenerring, Bildung 174; stickstoffhaltige 176.  
 Siedeapparat von Beckmann, Heizung desselben 3.  
 Siemens-Martinofen 273.  
 Silber, Metallurgie 288 f.; Verluste im Hüttenbetrieb 288; armengüldisches, elektr. Scheidung 283; metallisches, Veränderung durch das Licht 455; colloidales 40; metallisches, Einwirkung von Chlor 456.  
 Silberchlorid und -bromid, Löslichkeit in Thiosulfat 42.  
 Silberdisulfid 41.  
 Silberhalogenide, Reduction durch Form-aldehyd 42.  
 Silberhalogensalze, colloidale 457.  
 Silberhyponitrit, Darstellung 56.  
 Silberkeimtheorie 463.  
 Silbermalat und -tartrat, Einwirkung von Alkyljodiden 104.  
 Silbernitrat, ammoniakalisches 42 f.; Einwirkung von Stickoxyd 42.  
 Silberoxydul 41.  
 Silberphosphat in der Photographie 473.  
 Silbersalze, Reduction durch Formiat 13.  
 Silbersubbromid 457.  
 Silbersubhaloidtheorie 463 f.  
 Silicide verschiedener Metalle 51.  
 Silicium, Darstellung 50 f.  
 Siliciumchlorid, Darstellung 51.  
 Siliciumstickstoffverbindungen 51.  
 Silicowolframsäure als Reagens 234.  
 Sobrererytrit 201.  
 Sobrerol 201, 202.  
 i-Sobreroldibromid 201.  
 Solidogen A 450.  
 Sorbosebacterium 102.  
 Spannungstheorie 164, 178.  
 Spartium Scoparium 430.  
 Spinnfasern 445; aus Ananas 447.  
 Spiränin 227.  
 Spiritus, Fabrikation 335; für Beleuchtungs-zwecke 346 f., 464.  
 Sprengstoffe, Ermittlung des Nutzeffectes 299.  
 Sprengstoffmischungen 300 f.  
 Stabilitätsverminderung durch Nitrogruppe oder Chlor 131.  
 Stärke, Saccherification 227.  
 Stahl, Herstellung auf elektr. Wege 275; Sauerstoffgehalt 275; gehärteter, Spannungen 262.  
 Stahlhärten in früheren Zeiten 275.  
 Stahlwerkscoquillen, Haltbarkeit 274.  
 Stalldünger 249 ff.; Conservirung 249 f.  
 Staphisagroidin 235.  
 Staphisagrin 235.  
 Stearin 353.  
 Stearinsäureester, Ausnutzung im Darm 220.  
 Steinkohlen 293 f.; Lagerungsverluste und Selbstentzündung 294; Feststellung des Aschengehaltes mit Röntgenstrahlen 294.

Steinkohlentheer, Chemie desselben, Literatur 87, 368, 369.  
 Stereochemie der Moleküle 94; des fünfwerthigen Stickstoffs, Literatur 88.  
 Stereochemische Forschungen, Literatur 88.  
 Sterische Hinderungen chemischer Reactionen 171 f., 191.  
 Stickoxyd, gemischt mit Stickstoffdioxid, anormale Expansion 56.  
 Stickstoff, Dichte 53; fünfwerthiger, Stereochemie 113; Prüfung auf die schwefelhaltigen Substanzen 182.  
 Stickstoffatom, Einfluß auf das Drehungsvermögen beim Uebergang vom secundären in den tertiären Zustand 109.  
 Stickstoffbestimmungsmethode nach Kjeldahl 182 f.  
 Stickstoffpaar, doppelt gebundenes, Sprengung 177.  
 Stickstofftetroxyd, Reaction mit conc.  $H_2SO_4$  56 f.  
 Stickstoffwasserstoffsäure, Darstellung 53, 54.  
 Stilbendiacetate 111.  
 Stilbendichlorid 139.  
 Stilbendiol, Acetate 134.  
 Stilbenhydrochlorid 139.  
 Stöchiometrie der Gase 4; der Flüssigkeiten 4; fester Stoffe 5 f.  
 Stoffaufnahme der Pflanzen 256.  
 Stroh, Behandlung zum Zweck des Färbens 447.  
 Strontiumsulfid, phosphorescirendes 45.  
 Strychnin, traubensaures 98.  
 Sturin 216.  
 Stypticin 234.  
 Styrogallol 431.  
 Substitutionsreactionen 139 ff.  
 Succinureide 177.  
 Sucrol 175.  
 Sudhausarbeit 331.  
 Sulfantimonite einiger Schwermetalle 41 f.  
 Sulfarsenite einiger Schwermetalle 41 f.  
 Sulfhämoglobin 221.  
 Sulfide, Untersuchungen über 66.  
 Sulfinsäurerest, Einführung ins Molekül 378.  
 Sulfoeyanzinn 450.  
 Sulfogruppen, Abspaltung durch Reduction 334.  
 Sulfosäuren der Naphtalinreihe 398.  
 Sulfoxyarsensäure 59.

Sulfureine in der Photographie 465.  
 Superphosphat, Fabrikation 309; Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure 309.  
 Susserin 232.

## T.

Talfairiaöl 354.  
 Tannin-Aluminiumlacke, Erzeugung auf der Faser 451.  
 Tannokresoform 232.  
 Tannoquajiform 232.  
 Tanocol 231.  
 Tartrazine, Constitution 397.  
 Tautomerie 117 ff.  
 Tautomerisation in Lösungen 118.  
 Tellur, Gewinnung 68; Spectren 47.  
 Tellurid des Arsens 68.  
 Telluride der Alkalimetalle 68.  
 Tellursäure, Trennung von Schwefelsäure 67.  
 Temperatenausgleichung heißer Gase 270.  
 Temperaturen, constante, Methoden zur Erzielung 18.  
 Terpenalkohol 197.  
 Terpene mit offenen Ketten 196.  
 Tetrabenzoylglycosamin 218.  
 Tetrabromkohlenstoff, Einwirkung von molekularem Silber 141.  
 Tetrachlordimethylacetylaceton 195.  
 $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -ketonaphtalin 457.  
 Tetrahalogenmethane, Einwirkung von Alkoholischem Kali 141.  
 Tetrahydroäthylphtalazin 149.  
 Tetrahydrofurfurancarbonsäure 110.  
 Tetrahydropyronkörper, Oximierung 188.  
 Tetrahydro- $\alpha$ -toluylsäure 142.  
 Tetraketohydronaphtalin 426.  
 Tetrakisazofarbstoffe 399.  
 Tetramethylbenzidin 375.  
 Tetramethyldiamin 216.  
 Tetramethylenisulfidring 169.  
 Tetramethylindigo 438.  
 Tetramethylmethan 193, 362.  
 Teranitosbenzol 148.  
 Tetraoxyanthrachinone 432.  
 Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren 434.  
 Tetraoxyflavon 428.  
 Tetraoxynaphtalin 426.  
 Tetrazodimethylcarbazol, Combination mit  $\beta$ -Naphtol 395.  
 Thallumpersulfat 37.  
 Thebainderivate 93.

- Theer aus Naphtarückständen 369.  
 Theerfarbenfabrikation, Literatur 368.  
 Theerfarbenfabriken, Angaben über den Betrieb 367.  
 Theobromin, Reduction 149; Fütterungsversuche 224.  
 Theorie der gesättigten und ungesättigten Verbindungen, Literatur 88.  
 Thetine, Thetinsalze 91.  
 Thiazinfarbstoffe der Naphtalinreihe 413.  
 Thiazolfarbstoffe 423 f.  
 Thioaldehyde, Isomerieverhältnisse 93.  
 Thiobenzoësäures Kalium gegen Chordinitrobenzol 161.  
 Thiocarbaminsäureester, Umlagerung 129.  
 Thiofluoresceïn 405. [f]  
 Thiofluoresceïnester 406. [f]  
 Thioharnstoffe, acydlirte, Tautomerie 121; aromatische Darstellung 162.  
 Thioketone 387.  
 Thiolverbindungen 129.  
 Thionyl dimethylanilin 132.  
 Thiophendiquecksilberoxyacetat 209.  
 Thiophenole, Reaction mit Kaliumsulfhydrat 144.  
 Thiophosphite 57.  
 Thiopyrophosphate 57.  
 Thiosemicarbazide 115 f.  
 Thioxanthon 387.  
 Thomasmehl 308.  
 Thomasschlacke, Verbesserung 252.  
 Thonanalysen 311.  
 Thoriumverbindungen, Darstellung 48.  
 Thrane 357.  
 Thymegol 230.  
 Thymin 215.  
 Thyreoglobulin 213.  
 Thyrojoдин 226.  
 Tiegelstahl 273.  
 Titan 51; Tanninverbindung, Verwendung beim Färben mit basischen Farbstoffen 452.  
 Titanfunken spectrum als Vergleichspectrum 459.  
 Titansäure, Verbindungen mit Schwefelsäure 51.  
 Titantrichlorid, Hexahydrat 51.  
 Tolidin, Reaction auf 377.  
 Toluolsulfosäuren 379.  
 o-Toluidin, alkylirte Derivate 375 f.  
 Toluylläpfelsäure, Drehungsvermögen der Ester 97.  
 Toluylenroth, Anlagerung von, Jod- oder Chlormethyl 420.  
 Tolylnitromethan 371.  
 p-Tolylphenylketon 139.  
 Torf 293.  
 Toril 232.  
 Traubensäure 98.  
 Triacetyltetrasulfonsäure 193.  
 Triäthylenbenzoësäure, Veresterung 160.  
 Triäthylmethylenglycol 136.  
 Triazan 91.  
 Triazandicarbonsäureamidinderivate 91.  
 Triazen 91.  
 Triazendicarbonsäureamidnitril 91.  
 Triazolene 91.  
 Triboluminescenz, Beziehungen zur optischen Isomerie 96.  
 Tribromessigsäure 145.  
 Trichloracetylchlorid 145.  
 Trierucin 354.  
 Trifluortribromäthan 208.  
 Trifluorbromäthylen 208.  
 Triglyceride 353.  
 Trimellithsäure 198.  
 Trimethyläthylmethan 193, 362.  
 Trimethyldeoxybenzoin 189.  
 Trimethylen 94.  
 Trimethylenäthylendibenzolsulfamid 174.  
 Trimethylenbromid, Umsetzungen desselben 171.  
 Trimethylen dicarbonsäure 163.  
 Trimethylenglycol, Addition von Bromwasserstoff 136.  
 Trimethylenimin 170.  
 Trimethylenmercaptan, — Ringschlüsse mit verschiedenen Körpern 169 f.  
 Trimethylnaphtalin 198.  
 Trimethylphenylammoniumjodid 375.  
 Trinitroderivate des Benzols und Toluols, Additionsreactionen 139.  
 Trinitronaphtole 384.  
 1, 5, 8 - Trioxanthrachinone 433.  
 Trioxybuttersäure 105.  
 Trioxymethylen, Einwirkung von rauchender Schwefelsäure 170.  
 Trioxynaphtochinon 427.  
 Triphenyläthanon 120.  
 Triphenylcarbinol 153.  
 Triphenylmethanfarbstoffe 398 ff.  
 Triphenylmethanreihe, Leukoverbindungen, Darstellung 400 f.  
 Trioxyphenylketocumaranon 428.  
 Triphenylvinylalkohol 120.  
 Trithiobenzylidenderivate, Tautomerie 120.  
 Trockenplatten, Einwirkung verschiedener Körper im Dunkeln 462 f.  
 Tropacocainum hydrochloricum 231.  
 Tropaeolumöl 354.

Tropfelektroden, Nernst'sche Theorie 27.

Tuberon 195.

Tuberonseblüthen, riechendes Princip 195.

Tyrosin 101, 214.

## U.

Ueberjodsäure 76.

Ueburniobsäure 64.

Uebersaturation 319.

Ueberschwefelsäure Salze, Einwirkung auf Ketone und Amine 146 f.

Ueberspannung, kathodische 29.

Uebertantalsäure 64.

Umlagerungen 127 ff.

Ungesättigte und aromatische Verbindungen, Theorie 134.

Ungesättigte zweibas. Säuren, Addition von Wasserstoff 135.

Unterphosphorige Säure, Titration 69.

Untersalpetersäure, Verhalten zu Schwefelsäure und Salpetersäure 303.

Untersalpetrige Säure 116.

Uranverbindungen 72.

Unranylsalze, physikal.-chem. Untersuchungen 9 f.; Leitfähigkeit 72.

Urethan, Reaction mit Basen 191.

Urninsäuren 441.

## V.

Vanadin, metallisches, Darstellung 62; Spectrum 459; Sulfocyanidoppelsalze 64.

Vanadinsalze 62.

Vanduraseide 446.

Ventile, an Gebläsen 266.

Verdampfen von Lösungen flüchtiger Substanzen 15.

Verdünnungsgesetz der Elektrolyte 23.

Verdünnungswärmen von Salzlösungen 11.

Verseifungsprocess von Twitchell 352.

Verseifungstheorie von Geitel 351.

Verstärker, Schwärzungseffect für das photographische Bild 470; für Bromsilbergelatinenegative 469.

Vertheilungsgesetz von Nernst 99.

Victorium 49.

Vinylamin 170.

Violursäure 124.

Vitex littoralis 430.

Vitexin 430.

Vogelbeeräpfelsäure 104.

Vorscheideverfahren 319.

## W.

Walzwerksbetrieb 275.

Wasser, Constitution 36.

Wassergasverfahren, Delwik'sches 294.

Wasserstoff, Molekulargröße 36; Siedepunkt 35 f.; Spectra 35; in der Atmosphäre 246.

Wasserstoffsuperoxyd, Einwirkung auf photographische Platten 462 f.; Einfluss beim Entwickeln des photographischen Bildes 468.

Wein, Gehalt an schwefeliger Säure 243.

Weingesetz in Deutschland 242 f.

Weinsäure, complexe Salze 105.

Weißbier 334 f.

Werkblei, Probenehmen desselben 279.

Wettervoraussage 244 f.

Wiborgh-Phosphat 252.

Winderhitzer, verbesserte 265.

Winderhitzer 270.

Windformen, für Hochöfen 267.

Wintergerste, Verarbeitung in der Brennerei 336.

Wismuth, colloidales 61.

Wismuthfluorid, höheres 61 f.

Wismuthsäure 61.

Witterungsverhältnisse in Europa 245.

Wolfram, Darstellung 70; Atomgewicht 70 f.; Oxydationswärme 71.

Wolframverbindungen 71 f.

Wolle 446; Behandeln mit Chlor 446.

Wolffärberei, Theorie 447.

Wolters-Phosphat 252.

Wurst, Färben derselben 239, 240.

## X.

Xanthen 401.

Xanthin, Ueberführung in Harnsäure 223.

Xanthion 387.

Xanthogenderivate, Spaltung 132.

Xanthorhamnin 429.

o-o-Xylidin, Derivate 377.

as-Xylidin 178.

m-Xylidin, Ersatz der Aminowasserstoffatome 191.

Xylidine, isomere, Trennung 373.

Xylylsäure 153.

## Z.

Zelle, lebende, ihre chemische Energie, Literatur 89.



- Zersetzungsspannungen geschmolzener und fester Elektrolyte 29.  
 Zerstäubungserscheinungen von Metallkathoden 30.  
 Zink, Metallurgie 290; Zink, Einwirkung des Wassers 45.  
 Zinkchlorid, Hydrate 45; Elektrolyse 45, 290.  
 Zinkenit, künstlicher 42.  
 Zinkerze, sulfidische, elektrolytische Verarbeitung 290.  
 Zinkschwamm 290.  
 Zinn, Metallurgie 291; Oxydation bei Gegenwart von Eisen 52; Doppelhaloide mit organ. Basen 137; Isomerie 7.  
 Zirkonchlorid, Bildung von Additionsproducten 52.  
 Zirkonnitrid 52.  
 Zirkonverbindungen 52.  
 Zucker, Untersuchung desselben 324; Bildung aus Fett 217; Bildung aus Eiweiß 217; Verzehr, gesteigerter 326; Krystallisation in Bewegung 322; Fütterungserfolge 326.  
 Zuckerarten, Isolirung 181.  
 Zuckerfabrikation 312 ff.; Nachproductenarbeit 322; selbständige Verarbeitung der Abläufe 324; Zurücknahme der Abläufe in die Vorstationen 322; Rückführung der Abläufe in die Saftmanipulation oder in den Kochproceß 322.  
 Zuckerrüben, Aschengehalt 315; Cultur 313; Düngung 314 f.; Bestellung auf Herbst- oder Frühjahrsfurche 314; Pflanzweite 313; Keimfähigkeit der Samen 316 f.  
 Zuckerrübensorten, Zuckergehalt 313; Auswahl beim Anbau 313.  
 Zustandsgleichung 4.

# AUTORENREGISTER.

## A.

Abbey, R. 114.  
 Abderhalden, E. 221, 222.  
 Abegg, R. 31, 463.  
 — und Seitz, W. 5.  
 Abel, J. J. 226.  
 Abraham 324.  
 Actiengesellschaft für Anilinfabrikation 231, 385, 394, 395, 398, 420, 425, 449, 450, 469.  
 Adams, M., s. Richardson, G. W.  
 Adie, R. H. 67.  
 Adler, M. 307.  
 Adrian u. Trillat, A. 429.  
 Aebi, W., s. Kehrmann, F.  
 Ahrens, B. 88.  
 Ahrens, F. B. 285, 297.  
 Aignan, A. und Dugas, E. 15.  
 Aisinmann 363.  
 Albanesi, M. 224.  
 Albert, R. 228.  
 Albrecht 231, 264.  
 Albro, A. H., s. Chittenden, R. A.  
 Aloy, J. u. Dittrich, K. 72.  
 Alvisi, U. 300, 301.  
 Amort, E., s. Partheil, A.  
 Amthor 357.  
 Andreocci, A. † 84, 96.  
 Andresen 467, 468.  
 Anschütz, R. 90, 397.  
 — und Clarke, Th. 155.  
 Anschütz, W. 222.  
 Anselmino, O., s. Auvers, K. 133.

Antony, U. u. Manasse, E. 78.  
 — und Lucchesi, A. 80.  
 Appleton, J. H. 89.  
 Archbutt 357.  
 Archibald, E. H. 24.  
 Ardasseer 473.  
 Argall 281.  
 Armstrong, H. E. 390.  
 Arnold 219, 262.  
 Arons, L. 47.  
 Asbeck 279.  
 Asch, F., s. Fischer, E.  
 Aschan, O. 144, 362.  
 — s. Hjelt, E.  
 Aschmann, C. 309.  
 Aston, H., s. Frankland, P.  
 Athanasin, J. 219.  
 Auerbach, M. u. Wolfenstein, R. 187.  
 Authenrieth 34.  
 — und Wolff, K. 169.  
 Auvers, K. 109, 188.  
 — u. Anselmino, O. 133.  
 — u. Daecke, S. 140.  
 — u. Richter, W. 140.  
 —, Traun, F. A. u. Welde, R. 156.  
 —, Mayer, F. u. Schleicher, F. 128.  
 Axdröd, S., s. Markwald, W.

## B.

Babel, A., s. Guye, Th. A.  
 Babo, L. v. † 83.  
 Bach, E., s. Leuckart, R.  
 Bad. Anilin- u. Sodafabrik 305, 384, 394, 396, 408, 413, 437, 438, 442, 443, 453.

Baeyer, A. v. 87, 164, 166.  
 Baeyer, A. v. u. Villiger, K. 146, 197.  
 Baillie, Th. B. u. Tafel, J. 149.  
 Baker, T. J. 10.  
 Balbiano, L. 108.  
 Bamberger, E. 90, 91, 92, 147, 162, 177, 181, 375, 390, 391.  
 — u. Müller, J. 206.  
 —, Büsdorf, H. und Szolowski, B. 140.  
 — u. Stiegelmann, A. 91.  
 — u. Tschirner, F. 130, 138, 146, 147, 370.  
 Bang, J. 211.  
 Barbek 319.  
 Barfield, C. E. 36.  
 — s. Whitlock, T. C.  
 Barnes, H. T. 66.  
 Barnes, J. 451.  
 Barr, E. De 141.  
 Barth 253, 310, 329.  
 Bartz 325.  
 Basset, H. 370.  
 Bastien 240.  
 Battie, de, s. Henry, L.  
 Baubigny, H. 73.  
 Baudry 323.  
 Baumann, K. u. Bömer, A. 214.  
 Baxter, G. P., s. Richards, Th. W.  
 Beatty, W. A., s. Kastle, J. H.  
 Beckhold 352.  
 Becke, F. 37.  
 Becker 334.

- Beckert, Th. 260.  
 Bedword, J. J. 88.  
 Béhal, A. 160.  
 Behrend 329.  
 Behrend, R. u. Dietrich, E. 95.  
 Beijerinck, A. W. 227.  
 Beilstein 86.  
 Bein, W. 22.  
 Benker, C., s. Paal, C.  
 Bennet, H. W. 474.  
 Benz, G. 297.  
 Berg, A. 77.  
 Bergés, Corbin u. Co. 301.  
 Bergreen 324.  
 Bergsoe, P. 82.  
 Bernard, R., s. Gafsmann, Ch.  
 Bernthsen, A. 87, 375.  
 Berthelot 4, 41, 54, 74, 94, 193, 194, 300.  
 — u. Délépine 43.  
 — u. Le Chatelier 12.  
 Bertram, J. 197.  
 Bertrand, G. 234.  
 Betti, M. 121.  
 Beyer, C. 233.  
 Bhaduri 306.  
 Bianchi, A., s. Hanzlik, V.  
 Bidde, H. C. 116, 133.  
 Bigelow, S. L. 3.  
 Biltz, H. 120, 148, 457.  
 — u. Wienands, A. 148.  
 Binz 439.  
 Biuz, A. u. Rung, F. 452.  
 Bischoff, C. A. 156, 172, 178, 195.  
 — u. Rach, C. 133.  
 Bistrzycki, A. u. Yssel de Schepper, D. W. 430.  
 Blaese, O. v. 310.  
 Blaise, E. E. u. Blanc, G. 202.  
 Blanc, A. 475.  
 Blanc, G., s. Blaise, E. E.  
 Blank, R. 438.  
 — u. Samson, E. 155.  
 Blau, F. 204.  
 Bleier, L. 174.  
 Bleier, O. u. Kohn, L. 4.  
 Bleisch 330.  
 Bloch, M., s. Fromm, E.  
 Blomquist 230.  
 Blondel 51.  
 Bloxam, W. G. 37.  
 Blum 213.  
 Blum, J. und Kurajeff, D. 213.  
 Blumer, E., s. Gnehm, R.  
 — u. Rille, G. 388.  
 Blumenthal, F. 217.  
 Bock 322, 324.  
 Bode 317.  
 Bodenstein, M. 18.  
 Bodroux, F. 159.  
 Böcker 323.  
 Böhm 301.  
 — s. Muthmann.  
 Böhm, R. 195.  
 Böhringer, O. F. 234.  
 Bogorodski 43.  
 Boguski, J. J. 37.  
 Bomer, A., s. Baumann, K.  
 Bondzynski u. Gottlieb 224.  
 Bone, W. A. u. Sprankling, C. H. G. 109.  
 Bonnefoi, J. 138.  
 Bonnema, A. 237.  
 Borchers 258, 291.  
 Bose, E., s. Nernst, W.  
 Bosqui, F. L. 260.  
 Bossi, U. 111.  
 Boudouard, O. 49.  
 Bouma, J. 225.  
 Bourgade, R. L. E. de, s. Lance, D.  
 Bourgeois, L. 39.  
 Bouveault, L. 108.  
 Bowtell, N. E., s. Perkin, W. H.  
 Boyen, E. v. 364.  
 Boyens, E. v. 293.  
 Brahm, C. 218, 219.  
 Brand 376.  
 Brauner, B. 48.  
 Brauns, R. 12.  
 Bréaudat, L. 437.  
 Bredig, G. und Haber, F. 30.  
 Bredt, J. 367.  
 — u. Jagelki, W. 202.  
 Brenckleeven, van und ter Host 295.  
 Breteau, P., s. Cazenueve, P.  
 Breustedt, G. 240.  
 Bricci, N., s. Piccini, A.  
 Brickner, W., s. Wagner, G.  
 Briem 317.  
 Brizard, L. 80.  
 Brochet 307.  
 Brown 330.  
 Brown, E. W. 220.  
 Brown, R. B. 447.  
 Browne 356.  
 Bruchjenko, A. 97.  
 Brühl, J. W. 55, 116, 118, 134.  
 Bruhns 325.  
 Bruley, M. 302.  
 Buchner, E. 87, 345.  
 — u. Rapp, R. 228, 345.  
 Buchwald, J. 242.  
 Budde, O. C. L. G. u. Schon, O. V. 182.  
 Büchler, M. 89.  
 Bülow, C. 390.  
 — u. Wolfs, H. 392.  
 Buenzod, J., s. Graebe, C.  
 Büsdorf, E., s. Bamberger, E.  
 Bull 356.  
 Bumeke, R. u. Wolfenstein, R. 300.  
 Bunsen † 1, 83, 84.  
 Bunte, H. 297.  
 Buntrock, A. 378.  
 Burgers, G. K., s. Goodwin, H. M.  
 Busch 454.  
 Busch, M. 191, 373, 377.  
 — u. Lingenbrink, E. 120.  
 Byk 371.
- C.**
- Caberti, L. 450, 451.  
 Calame, P. 23.  
 Camerer 223.  
 Caro, H. 375.  
 Caro, N. 146, 297.  
 Carpenter, H. C. H. und Perkin, W. H. 163.  
 Cartner, F., s. Gardner, M. W.  
 Caspari 29.  
 Caspari, W. 220.  
 Cassella, L. u. Co. 144, 379, 394, 396, 397, 424, 442, 451.  
 Cazenueve, P. u. Breteau, P. 221.  
 — u. Moreau 162.  
 Cecchi-Mangarini 362.  
 Cedercreuz, s. Lunge.  
 Cediwoda, Fr., s. Ditz, H.  
 Centnerszwee 99.  
 Cerny, F. 333.  
 Chandelon 293, 300.  
 Chantepio 263.  
 Chapman 334, 356.

Chapman, D. L. 57.  
 — u. Lidburg, J. A. 57.  
 Chapman, Jones 455.  
 Charabot, E. 89.  
 Charitonenko 323.  
 Charitschkoff 362, 363.  
 Chausse, X. 89.  
 Chattaway, F. D. u. Orton,  
 K. J. P. 75, 240.  
 Chem. Fabrik auf Actien,  
 vorm. Schering 466.  
 Chemische Fabrik Electron,  
 Griesheim 305.  
 Chemische Fabrik, Gries-  
 heim 305.  
 Chem. Fabrik v. Heyden  
 231, 457.  
 Chem. Fabrik vorm. Sandoz  
 413.  
 Chem. Fabrik Thann u.  
 Mühlhausen 451.  
 Chem. Werke vorm. H. Byk  
 136.  
 Chesneau, G. 69.  
 Chittenden, R. A. u. Albro,  
 A. H. 217.  
 Ciamician, G. u. Silber, P.  
 429.  
 Cioci, A. 64.  
 Claassen 324.  
 Claisen, L. 153, 188.  
 Clauser, R. 370, 439.  
 Clemm, C. F. † 292.  
 Clowes, G. H. A. 183, 370.  
 Cochran 358.  
 Cohen, E. 3, 12, 86.  
 Cohen, J. B. u. Dakin, H. D.  
 139.  
 Cohn, G. 175, 413.  
 Cohn, R. 218.  
 Colmann, J., s. Gabriel, S.  
 Collet, A. 141.  
 Collie, J. N. u. Tickle, Th.  
 136, 411.  
 Colson 462.  
 Colson, A. 38.  
 Conrad, H. E., s. Werner, A.  
 Consolidirte Alkaliwerke,  
 Westeregeln 305.  
 Cook, O. G. 138.  
 Coppet, L. C. de 16.  
 Cordier, V. 456.  
 Cottle, G. J., s. Noyes, A. A.  
 Cottrell, F. G. 75.  
 Cowper-Coles 62, 81, 290.  
 Cramont, A. de 47.

Cremer, M. 219, 228.  
 Croissant, H. 294.  
 Crookes 49.  
 Curie 459.  
 Curiot 294.  
 Ourtius, Th. 33.  
 Cushman, A. S., s. Richards,  
 Th. W.  
 Cybulski u. Seymonowicz  
 225.  
 Czepinski, V. 29.

## D.

Daecke, S., s. Auwers, R.  
 Daden 292.  
 Dähne, R. 346.  
 Dahl u. Co. 442.  
 Dahmen, v. 301.  
 Dains, F. B. 121.  
 Dakin, H. D., siehe Cohen,  
 J. B.  
 Dammer, O. 35.  
 Dastze, A. u. Floresco, N. 222.  
 Davenport 311.  
 Davies 45.  
 Davis 275.  
 De Barr, E. 141.  
 Debrienne, A. 31.  
 Defacqz, E. 71.  
 Degener 247, 324.  
 Dehérain 256.  
 Deichler, Chr. 61.  
 Deipler, F. 308.  
 Deifsmann 250.  
 Delbrück 336, 340, 342, 343.  
 Délépine, M. 170.  
 —, s. Berthelot.  
 Delépine u. Hallopeau 71.  
 Demoussi, E. 54.  
 Dengin, E. 53.  
 Denigès, G. 209, 371.  
 —, s. François, M.  
 Dennstedt, M. 88.  
 Dernoncourt, A., s. Krut-  
 wig, J.  
 Desborough, s. Hodgkinson.  
 Dewar, J. 15, 36, 74.  
 Dicke, H. 294.  
 Dieckmann, W. 165.  
 Diegel 286.  
 Diels, O. 149.  
 Diepolder, E. 420.  
 Dietrich, E. 351.  
 —, s. Behrend, R.  
 Dietrich, K. 87, 283.

Dietz, R. 45.  
 Dietz, R., s. Mylius, F.  
 Dietze, F. 241.  
 Dietzel 283.  
 Dimroth, O. 209.  
 Dinesmann 376.  
 Disdier 270, 295.  
 Ditte, A. 471.  
 Dittrich, K. 9, 72.  
 —, s. Aloy, J.  
 Ditz, H. u. Cedivoda, Fr. 370.  
 Ditz u. Knöpfelmacher 307.  
 Divers, E. 37, 42.  
 — u. Haga, G. 56.  
 Dixon, A. E. 121.  
 Dixon, H. B. 50.  
 — u. Peterkin, J. D. 56.  
 Doctor, G., s. Ladenburg, A.  
 Döllner 300.  
 Dolezalek, F. 30..  
 Dorn 231.  
 Dorp, W. A. van, s. Hooge-  
 werff, S.  
 Doward, C. 184.  
 Dreser 231.  
 Drosbach 310.  
 Duboin, s. Gautier, H.  
 Düring, Fr., s. Reverdin, Fr.  
 Dürre, E. F. 259, 271.  
 Dugas, E., s. Aignan, A.  
 Duhem, P. 19.  
 Dunbar 247.  
 Dunnington, F. P. u. Hog-  
 gard, T. 11.  
 Dupont 319.  
 Dupont, J. u. Freundler, P.  
 89.  
 Dupré 300.  
 Durand, Huguenin u. Co.  
 412.  
 Dvorkovitz, P. 358.  
 Dyer, 329.  
 Dyer C. L. 36.  
 Dykerhoff 310.

## E.

Ebaugh, C. u. Smith, E. F.  
 70.  
 Eberhard 465, 466.  
 Ebhardt 316.  
 Eckenstein, A. v., s. Lobry  
 de Bruyn.  
 Eckhard, M., s. Graefe, E.  
 Eder, J. M. 32, 462, 463,  
 464, 468, 469, 470.

- Eder u. Valenta 459.  
 Effront 90, 333.  
 Egers 363.  
 Eggers, F., s. Gattermann, L.  
 Egoroff, J., s. Konowaloff, M.  
 Ehrhardt 275.  
 Ehrlich, s. Jalowetz.  
 Ehrlich, P. 419.  
 — u. Lachs, Fr. 91, 387.  
 Eichhorn, K. 303.  
 Eichloff, B. 236.  
 Eidmann, W. 26.  
 Einhorn, A. 135.  
 Eisfelder 277.  
 Elbs, K. 372.  
 — u. Kopp, O. 372.  
 Electric Rectifying and Refining Co., The 323.  
 Electro-Metallurgical Co. Lt., The 307.  
 Ellinger, A. 205, 215.  
 Ellon u. Co. 466.  
 Elsner 243, 247, 268.  
 Elster, H. u. Geitel, H. 31.  
 Emmerling, O. 229.  
 Engel, B. 43.  
 Engel, R. 40.  
 Engler, A., s. Hantzsch, A.  
 Engler, C. 360.  
 — u. Weisberg, J. 65.  
 Englisch, E. 31.  
 Epstein, W. 393.  
 Erdmann, E. 176.  
 Erdmann, H. 34, 297, 302, 383, 395, 396, 406, 424, 442.  
 — u. Menke, A. E. 37.  
 Ernst, R. 295.  
 Ernst, v. 277.  
 Errera, G. 160, 173.  
 Euler, H. 20, 23.  
 Ewers, E. 233.  
 Exner u. Flaschek 459.  
 Eyme, A., s. Traube, W.
- F.**
- Fabian, E. 218.  
 Fabry, Ch. u. Perot 459.  
 Fahlberg, C. 379, 382.  
 Falières, E. 184.  
 Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. 231, 255, 367, 377, 378, 382, 395, 399, 400, 413, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 442.  
 Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. P. Bemy 397.  
 Farbw. Griesheim, Noetzel, Istel u. Co. 420, 422.  
 Farbwerk Mühlheim, vormals A. Leonhardt 399, 412.  
 Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning 176, 304, 378, 380, 385, 393, 394, 395, 400, 413, 422, 431, 434, 442, 450.  
 Farmer, R. O. 389.  
 Fascetti, G. 237.  
 Faust, E. S. 235.  
 Faworsky, A. u. Jocitsch, Z. 133.  
 Feer 461.  
 Fenton, H. J. H. u. Gostling, M. 181.  
 Ferenczi, S. 293.  
 Fernandez 289.  
 Ferrand, L. 57.  
 Feuerstein, W. u. Kosta-necki, St. v. 440.  
 Fischer, A. und Schaar-Rosenberg, F. 407, 427.  
 Fischer, B. u. Hartwich, C. 235.  
 Fischer, E. 101, 183, 207, 218, 371.  
 — u. Asch, F. 95.  
 Fischer, F. 294.  
 Fischer, O. 133, 178.  
 Fittig, R. 127, 135.  
 Flammarion 254.  
 Fleck 474.  
 Fleischer, Fr. 429.  
 Flenoff 211.  
 Flintoff, R. J. 451.  
 Floresco, N., s. Dastze, N.  
 Fock, A. 113.  
 Foerster 286.  
 Förster u. Günther 290.  
 Förster, F. 305.  
 — u. Forre 74, 306.  
 Forerand, de 36.  
 Forest Baldwin, de, siehe Gooch, F. A.  
 Forel, G., s. Noelting, E.  
 Formaneck, J. 38, 386.  
 Forster 241.  
 Fortey, E. C. 146.  
 Fosse, R. 169.  
 Foster, A. R. u. Smith, E. F. 37.  
 Fränkel, S. 218.  
 Francis, F. E. 120.  
 François, M. 46.  
 François, M. u. Denigès, G. 378.  
 Frank 255.  
 Frank, O. 220.  
 Franke, K. 302.  
 Frankforter, B. G. 38.  
 Frankforter u. Harding 354.  
 Frankland, E. † 84.  
 Frankland, P. 97.  
 — u. Aston, H. 97.  
 — u. Wharton, F. M. 97.  
 Franklin, A. J., s. Norris, J. F.  
 Franklin, E. C. u. Kraus, C. A. 54.  
 Freer, P. C. 89, 121.  
 — u. Higley, G. O. 56.  
 Freitag 295.  
 Freitag-Lenz 322.  
 Frenet-Wauthier 318.  
 Fresenius, W. 84.  
 Freund, M. 93, 232.  
 Freundler, P. 89.  
 —, s. Dupont, J.  
 Freytag 324.  
 Frič 325.  
 Friedel, Ch. † 84.  
 Friedländer, P. 147, 367, 376, 382, 384, 385, 403.  
 Friedland, L., s. Meyer, R.  
 Friedrichs, F. 2.  
 Fromm, E. und Birch, M. 120.  
 Fuohs, P. 296.  
 Fürth, O. v. 226.
- G.**
- Gabriel, S. u. Colmann, J. 173.  
 — u. Maafs, Th. A. 176.  
 — u. Stelzner, R. 170.  
 Gadamer, J. 233, 234, 235, 356.  
 Gärtner, S., s. Vorländer, D.  
 Gaefs, Fr. 419.  
 Gardner, M. W. u. Cartner, T. 446.  
 Garrard, Ch. C. 29.  
 Garzarolli-Turnlackh, K. 119.  
 Gafsmann, Ch. 394.  
 — u. Bernard, R. 890.

- Gattermann, L. 144, 159, 378, 381, 387, 404, 405.  
 — u. Eggers, F. 195.  
 — u. Horlacher, Th. von 186.  
 — u. Köbner, M. 186, 194.  
 — s. Schmidt, B. E.  
 Gautier, A. 74, 212, 246.  
 Gautier, H. 43, 44, 47.  
 — u. Duboin 47.  
 Gautrelet 230.  
 Gawalowski 58, 308.  
 Geese, W., s. Nietzki, B.  
 Geigy, J. E. u. Co. 381, 388, 423.  
 Geitel, H., s. Elster, H.  
 Gentsch, W. 298.  
 Georgievics, G. v. 401, 407, 425.  
 Gérard 275.  
 Gerhardt, D. u. Schlesinger, W. 219.  
 Gernet, v. 282.  
 Gernez, D. J. 46.  
 Gesellschaft für chemische Industrie 379, 383.  
 Giesel, F. 31.  
 Gilbody, A. W. u. Perkin jun., W. H. 440.  
 Gildemeister, E. und Hoffmann, F. 87, 235.  
 Gillet, C. 447, 448.  
 Ginsberg 201.  
 Gisevius 256.  
 Gjers 270.  
 Gladkow 280.  
 Glanz 322.  
 Glinz 262.  
 Gloos, S. D. 65.  
 Glofs, S. D. 6.  
 Gnehm, B. u. Blumer, E. 376.  
 Goebel 308.  
 Görz 454.  
 Götting, C. 297.  
 Goldberg 297.  
 Goldo, G. u. Serra, E. 59.  
 Goldschmidt 276.  
 Goldschmidt, C. 168.  
 Goldschmidt, F. 214.  
 Goldschmidt, H. u. Oslan, L. 150.  
 — u. Salcher, R. M. 24.  
 Gooch, F. A. u. de Forest-Baldwin 38.  
 — u. Havens, F. S. 77.  
 Goodwin, H. M. u. Burgers, G. K. 9.  
 Gordin, H. M. 184.  
 Gordon, C. M. C. 23.  
 —, Henderson, L. J. und Harrington, W. L. 9.  
 Gostling, M., s. Fenton, H. J. H.  
 Gotthelf, A. H., s. Morgan, J. L. R.  
 Gottlieb, s. Bondzynski.  
 Gottlieb, R. 222.  
 Graebe, C. 182, 189, 384, 387, 399, 431.  
 — u. Bunsen, J. 137.  
 Gräfe, E. u. Eckhard, M. 38.  
 Grande, E., s. Guareschi, J.  
 Granger, A. 310.  
 Grebe, E. 79.  
 Green, A. G. 411.  
 Greiner 324.  
 Groeger 65.  
 Gröger, M. 39.  
 Gronover, A., s. Partheil, A.  
 Grosch, E. 162.  
 Grofs 256.  
 — s. Meyer, R.  
 Grossitz 322, 324.  
 Großmann, J. 452.  
 Grueber, v. 308.  
 Grünhut, L. 304.  
 Guareschi, J. u. Grande, E. 174.  
 Günther, s. Förster.  
 Günther, C. 234.  
 Guerbet 149.  
 Guichard, Fr. 208.  
 Guichard, M. 70.  
 Guinchard, J. 124.  
 Guillaume 287.  
 Gukassianz 443.  
 Gulewitsch, W. 215, 216, 230.  
 Guntz 41.  
 Guthzeit, M. 173.  
 Guye, Th. A. u. Babel, A. 97.
- H.**
- Haber 305.  
 Haberland 356.  
 Haefsermann, E. 222.  
 Hafner 322, 323.  
 Haga, G., s. Divers, E.  
 Hagemann 254.  
 Hagenbach 439.  
 Haier, E. 295.  
 Hall 282.  
 Hall, L., s. Kipping, F. St.  
 Haller, M. 444.  
 Hallit, A. W. 448.  
 Hallopeau, s. Delépine.  
 Hallopeau, L. A. 70, 72.  
 Halphen 239.  
 Hammarsten 221, 227.  
 Hampe, W. † 33.  
 Hanausek, F. F. 241.  
 Hanneke 466, 471.  
 Hanslik, s. Noeltling, E.  
 Hantzsch, A. 41, 114, 119, 122, 386, 389.  
 — u. Kalb, R. 129.  
 — u. Schumann, M. 187.  
 — — u. Engler, A. 116.  
 — u. Seebald, F. 19.  
 — u. Kissel, H. 139.  
 Hanzlik, V. u. Bianchi, A. 399.  
 Hardin, W. L. 70, 81.  
 Harding, M. C. 59.  
 Harding, s. Frankforter.  
 Harington, W. L., s. Gordon, C. M. C.  
 — s. Richards, T. W.  
 Harm 323.  
 Harnack, E. 221.  
 Harries, C. 200.  
 — u. Haga, T. 110.  
 — u. Kaiser, F. 115.  
 — u. Röder, G. 198.  
 Harrison 270.  
 Hart, F. 310.  
 Hartley, W. N. 78.  
 Hartmann 267.  
 Hartwich, C. 285.  
 — s. Fischer, B.  
 Harvey, A. W., s. Pope, W. J.  
 Haschek, s. Exner.  
 Hassak 300.  
 Hasselberg, B. 459.  
 Hauffsche Werke Feuerbach bei Stuttgart 466.  
 Hausmann, W. 215.  
 Havens, F. S., s. Gooch, F. A.  
 Haywood, J. K. 15.  
 Head, A. P. 271.  
 Hebert, A. u. Reynaud, Y. 458.

Hecht, H. 311.  
 Heckmann 295.  
 Heidenreich 304.  
 Heinhold 247.  
 Heinzelmann 335.  
 Heise 301, 353.  
 Hempel, W. 34, 296.  
 Henderson, L. J., s. Gordon, C. M. C.  
 Henkel von Donnersmark 445.  
 Henneberg 349, 350.  
 Henriques u. Künne 353.  
 Henriques, R. 233.  
 Henry, L. u. de Battie 206.  
 Hentschel, W. 54.  
 Herberger, Th., s. Werner, A.  
 Hering 259.  
 Herrmann 354.  
 Herting, O. 183.  
 Herz, W. 76.  
 Herzfeld 319.  
 Herzig, J. 439, 441.  
 Herzog, A. 447.  
 Hesse, A. 196.  
 Hesse, O. 124, 430, 441.  
 Heusler 364.  
 Heusler, F. u. Schieffer, H. 131, 143.  
 Hewitt, J. T. 89, 389.  
 Hewitt, J. Th. u. Pitt, A. E. 401, 443.  
 Heyde, F. 50.  
 Heyden, v. 46.  
 Heyn 261.  
 Higley, G. O., siehe Freer, P. C.  
 Hildesheimer 474.  
 Hiltner 316.  
 — s. Nobbe.  
 Hirn, T. 165, 370.  
 Hirzel, H. 369.  
 Hittorf 68.  
 Hixon 285.  
 Hjelt, E. 86.  
 — u. Ashan, O. 86.  
 Hodgkinson, Waring und Desborough 82.  
 Hodgkinson, W. B. u. Limpach, L. 373.  
 Höhnel, M. 46, 78.  
 Hönig, M. 438.  
 Hoeper, V. 28.  
 Hoff, J. H. van't 3.  
 — u. Müller, W. 99.  
 Hoffmann, A. 460.

Hoffmann, Fr., s. Gilde-meister, E.  
 Hoffmann, La Roche u. Co. 230.  
 Hoffmeister, W. 309.  
 Hofmann, J. 474.  
 Hoggard, T., s. Dunnington, F. P.  
 Hohenemser, W. u. Wolfenstein, R. 109.  
 Hoitsema 300.  
 Holde u. Pelgry 239.  
 Holdefeils 250.  
 Hollemann, A. F. 143.  
 Hollrung 315, 317.  
 Holtschmidt, W. 439.  
 Holzinger, O., s. Thiele, J.  
 Holzmänn 356.  
 Hoogewerff, S. u. Dorp, W. A. van 136.  
 Hopkins, F. G. u. Pinkus, S. N. 210.  
 Horlacher, Th. v., siehe Gattermann, L.  
 Horsin-Déon 323.  
 Host, ter, s. Brenkleeven 295.  
 Howard, C. C. und Markwald, W. 170, 174.  
 Howe 273.  
 Hoyer 347, 349.  
 Hugershoff, A. 121, 162.  
 Hugot, O. 58, 67, 68.  
 Hutton 35.  
 Hyde, E. 181.

## I.

Iacobi, M. 223.  
 Idzkowska, M., s. Kehr-mann, F.  
 Ihering, v. 270, 295.  
 Iles, M. W. 279, 288.  
 Ilges 346.  
 Ilosvay v. Nagy Iloswa, L. 181.  
 Immendorff 252.  
 Inwald, O. 310.  
 Itzig, H., s. Rosenheim, A.

## J.

Jacobson, P. 86, 390.  
 Jagelki, W. 202.  
 — s. Bredt, J.

Jahn, H. 30.  
 Jakowkin, A. A. 19, 73.  
 Jalowetz u. Ehrich 331.  
 James 145, 149, 283.  
 Janda 290.  
 Janko 470.  
 Jannasch, P. u. Rathjen, A. 152.  
 Jarrow 287.  
 Jaubert 419, 420, 427.  
 Jensch, E. 294.  
 Job, A. 48.  
 Jocitsch, Z. u. Faworsky, A. 133.  
 Jolles, Ad. 221.  
 Jones, H. C. 49.  
 — u. Ota, K. 10.  
 Jones, W. 39.  
 Jordan 287.  
 Jorissen 457.  
 Jorre, F., s. Förster, F.  
 Jouve, A. 54, 162.  
 Jüptner, v. 261.

## K.

Kämmerer 267.  
 Kämpfer 454.  
 Kahlbaum, G. W. A. 86.  
 Kahlbaum, W. A. u. Thon, E. 85.  
 Kahlbaum u. Schaer 86.  
 Kahlenberg, L. 28.  
 Kahlenberg und Schreiner 352.  
 Kaiser, F., s. Harries, C.  
 Kalb, R., s. Hantzsch, A.  
 Kalf, T. 311.  
 Kalle u. Co. 383, 394, 395, 396, 397.  
 Kampe, F. 447.  
 Kamps 263.  
 Kafener, G. 53.  
 Kastle, J. H. 75.  
 — und Beatty, W. A. 57, 456.  
 Kastner 305.  
 Katz, J. 233, 234.  
 Kaye, S. 471.  
 Kayser, R. 239, 369.  
 Kehrman, F. 409, 414, 416, 418, 421.  
 — u. Aebi, W. 92.  
 — u. Idzkowska, M. 148.  
 — u. Kikine, Z. 419.  
 Keiser, E. H. v. 36, 110.

Kellner, C. 304, 305.  
 Kerp 239.  
 Kershaw 306.  
 Kessler, H. 455, 473.  
 Kieffelsbach 275.  
 Kikine, Z., s. Kehrman, F.  
 Kiliani, H. 429.  
 Killing, C. 297.  
 Kinzelberger 465.  
 Kippenberger, C. 184.  
 Kipping, F. St. u. Hall, L. 165.  
 Kipping, J. S. u. Pope, W. J. 99.  
 Kissel, H., s. Hantzsch, A.  
 Kiskalt, K. 239.  
 Klages, A. 188, 199, 200.  
 Klein, R. 80.  
 Klemperer 85.  
 Klenker, O. 59.  
 Klimont, J. M. 87.  
 Kling, A. 102.  
 Klinger, H. 93.  
 Klippert 309.  
 Klopfer, V. 412.  
 Klopfer, W., s. Möhlau, R.  
 Klotz 278.  
 Knobloch, J. 78.  
 Knoblauch, O. 455.  
 Knöpfelmacher, s. Ditz.  
 Knövenagel, E. 119.  
 — u. Reinecke, E. 125.  
 Knop 308.  
 Knorr, E., s. Knorr, L.  
 Knorr, L. 92, 117, 186, 180.  
 — u. Matthes, H. 179.  
 Knorre, v. 302.  
 Köbner, M., siehe Gattermann, L.  
 Köhler, H. 369.  
 König 247, 250.  
 König, A. u. Reifert, A. 133.  
 Königs, W. 153.  
 Kohler, E. P. u. MacDonald, M. B. 208.  
 Kohlrausch, F. u. Moltby, M. E. 21.  
 Köhlshütter, V. und Hofmann, K. A. 55.  
 Kohn, L. 153.  
 — s. Bleier, O.  
 Konowaloff, M. 380.  
 — u. Egoroff, J. 184.  
 Konowaloff, N. 371, 438.  
 Koppel, J. 48.

Koppeschaar, W. F. 438, 452.  
 Kortright, F. L. 37.  
 Kossel 211, 212, 216.  
 Kossel, A., u. Kutscher, Fr. 216.  
 Kostanecki, St. v. 398, 427, 429.  
 — u. Tambor, J. 90, 424.  
 — s. Feuerstein, W.  
 Kraemer, G. 369.  
 Krämer u. Spilker 359.  
 Kraft 295, 352.  
 Kraft, A. 448.  
 Kraith, A. 200.  
 Kramer, s. Kehrman, F.  
 Kraus, O. A., s. Franklin, E. C.  
 Krefting, A. 25.  
 Krieger, H. Th. 210.  
 Kroupa 285.  
 Krügel, C., s. Ladenburg, A.  
 Krüger 251.  
 — s. Schneidewind.  
 Krüger, M. 224.  
 Krutwig, J., u. Dernoncourt, A. 67.  
 Kryloff 354.  
 Künne, s. Henriques.  
 Küster, F. W. 12, 17, 65.  
 — u. Thiel, A. 7, 16, 24, 67, 78, 305.  
 Küster, W. 221.  
 Kurajeff 212.  
 Kurajeff, D., s. Blum, F.  
 Kurnakoff, N. S., und Sementschenko, A. 39.  
 Kusanoff, N. 152.  
 Kutscher, Fr. 215, 216.  
 — s. Kossel, A.  
 Kuznetzoff, P. 76.  
 Kym, O. 161.

## L.

Labhardt, H., u. Zembruski, K. v. 398.  
 Lachmann, A. 89.  
 Ladenburg, A. 65, 152, 174.  
 — u. Doctor, G. 98.  
 — u. Krügel, C. 193.  
 Ladisch, C. 135.  
 Lallemand 319.  
 Lance, D., u. Bourgade, R. L. E. de 161.

Landolt, H. 3, 217.  
 Landsberg jun. 279.  
 Lang, W. R., u. Rigaut, H. 45.  
 Lang-Hörbiger 266.  
 Lange 337, 339, 340.  
 Lange, A. 66, 302.  
 Langguth 258.  
 Lanser, Th. 165.  
 Lasche 275.  
 Lassar-Cohn 222.  
 Lauenstein, O., s. Weinland, R. F.  
 Lawrow, D. 216.  
 Lean, B. 110.  
 Lebeau, F. 43.  
 Lebeau, P. 44, 58, 77.  
 Le Bel, J. A. 113.  
 Le Chatelier 77, 263, 311.  
 — s. Berthelot.  
 Ledebur 260, 262, 271, 275.  
 Leduc, A. 65.  
 Leent, F. H. van 52.  
 Lees, F. H., und Perkin, W. H. 204.  
 Legrand 288.  
 Lehfeld, R. A. 15.  
 Lehrmann, E., s. Traube, W.  
 Leichtenstern 367.  
 Leidié, E. 82.  
 Leitz 455.  
 Lemoine, G. 43.  
 Lemoult, P. 126.  
 Lengfeld, F. 51.  
 Lengyel 463.  
 Lenher, V. 68.  
 Lenz 242.  
 Leo 264.  
 Leonhardt, A. † 366.  
 Le Petit, Dollfus u. Gansser 442.  
 Leuckart, R., u. Bach, E. 377.  
 Leuschel 300.  
 Levinstein, Limited, Crum-sall Vall, Chemical Works 395.  
 Lewin, L. 181.  
 Lewis, G. N., s. Richards, Th. W.  
 Lewkowitsch 14, 351, 352, 354, 356, 357.  
 Ley, H. 24.  
 Lickroth, G. 188.



Lidbury, F. A., s. Chapman, D. L.  
 Lidoff 354.  
 Liebermann, C. 90, 154.  
 Liebetanz 298.  
 Liebig, H. v. 401.  
 Liebknecht, O., s. Rosenheim, A.  
 Liebmann, A., u. Studer, A. 373.  
 Liebmann, S. 43.  
 Lilienfeld 211.  
 Limpricht, H. 405.  
 Linde, O. 184, 233, 235.  
 Linebarger, C. E. 5.  
 Lingenbrink, E., s. Busch, M.  
 Lippmann, v. 354.  
 Ljubavin, N. 369.  
 Lloyd, L. L., u. Sudborough, J. J. 137.  
 Lobry de Bruyn 139, 300.  
 — und Ekenstein, A. v. 181.  
 Locke, J., u. Eduards, G. H. 78.  
 Löb, W. 88, 373.  
 Loeblich 323.  
 Loew 296.  
 Löw, O. 89.  
 Löwenheim 166.  
 Loewy, A., u. Richter, P. F. 227.  
 Lorenz, R. u. Wehrlin, H. 306.  
 Lorenzen, F. 309.  
 Lott 330.  
 Lottermoser, A. 38, 40.  
 Louis 291.  
 Louis, H. 287.  
 Lowry, T. M. 96.  
 Lucas, A. 123, 206.  
 Lucchesi, A., s. Antony, U.  
 Ludwig, E. 243.  
 Lüpke 2.  
 Lürmann 264, 265, 267, 295.  
 Luff 330.  
 Lumière, Gebr. 467, 468.  
 Lunge, G. 294, 304, 307, 369.  
 — u. Cedercreuz 297.  
 — u. Weintraub, E. 56, 299, 303.  
 Luther, R. 89, 457, 463.  
 Lutugin 294.

## M.

Maas, Th. A., s. Gabriel, S.  
 Macadam 294.  
 Mac Cay, L. W. 59.  
 MacDonald, M. B., s. Kohler, E. P.  
 Mach 277.  
 MacKenzie, A., s. Markwald, W.  
 Mac Pherson, W. 163, 389.  
 Märcker 249, 251, 252, 256, 313, 326.  
 Maey, E. 8.  
 Magnus-Lewy, A. 219.  
 Mal, J. 163.  
 Maigret 323.  
 Mamortow 156.  
 Manoury 323.  
 Manly, Th. 473.  
 Manuelli, C., u. Ricca-Rosellini, E. 191.  
 Maquenne, L. 89.  
 Marane 324.  
 Marchetti, G. 70.  
 Marcus, E. 210.  
 Marion-Hollard 246.  
 Markownikoff 95, 142, 193, 362.  
 Markwald, W. 113, 115, 162, 457.  
 — u. Axelrod, S. 105.  
 — s. Howard, C. G.  
 — u. MacKenzie, A. 100.  
 Marling, B. 238.  
 Maronneau, G. 40.  
 Masson, O. 21.  
 Mathewman 272.  
 Mathews, J. R. 50.  
 Mathias 4.  
 Matthes, H., s. Knorr, L.  
 Mayer, F., s. Auvers, K.  
 Mayer, J. 473.  
 Mecke 234.  
 Meffert, Fr. 369.  
 Megerle, W. 79.  
 Megraw, H. A., s. Orndorff, W. R.  
 Meinardus 244, 245.  
 Meineke, C. 304.  
 Meinike 268.  
 Meister, W. 164, 168.  
 Meldrum, R. 36, 51.  
 Melikoff, P., u. Pissarejewski, L. 52, 62, 64.

Menke, A. E. 38.  
 — s. Erdmann, H.  
 Menschutkin, N. 191.  
 Mercator, G. 32.  
 Merck, E. 232.  
 Mers, V., u. Straßer, H. 378.  
 Messinger, C., s. Szarvasi, E. C.  
 Methner 154.  
 Metzke, H. 77.  
 Meyer 266.  
 Meyer, H. 172.  
 Meyer, Hans 402.  
 Meyer, P. 217, 219.  
 Meyer, R. 33, 387, 440.  
 — u. Grofs, R. 407.  
 — u. Friedland, L. 141, 405.  
 — u. Sundmacher, W. 95, 379, 404.  
 Meyer, R. J., u. Best, H. 77.  
 Meyer, Th. 303.  
 Meyer, Wildermann 14.  
 Michael, A. 88.  
 Michaelis, A. 208, 310.  
 — u. Pasternack, R. 140.  
 — u. Pitsch, M. 58.  
 — u. Schindler, P. 132.  
 Miescher 211, 212.  
 Millar, A. 446.  
 Miller, W. v. † 83.  
 Minkowski 224.  
 Mittelstädt, O. 324.  
 Möhlau, R. 387, 412.  
 — u. Klopfer, W. 186.  
 Möller, Joh. 372.  
 Mörner, K. A. H. 216.  
 Moissan, H. 11, 44, 47, 72, 204.  
 Mokiewsky, W. 136.  
 Moldenko 271.  
 Moltby, M. E., s. Kohlrausch, F.  
 Moreau, s. Caseneuve, P.  
 Moreu, Ch. 169.  
 Morgan, J. L. B., u. Gott-helf, A. H. 80.  
 Morgenroth 238.  
 Moritz, C., u. Wolfenstein, R. 144.  
 Morkowin 10, 212.  
 Mouneyrat, A. 141.  
 Mourelot, J. R. 45.  
 Mourlot, A. 66.

Mügge-Pfeiffer 323.  
 Müller, E. 74, 307.  
 Müller, F. 474.  
 Müller, Fr. u. Seemann, J. 217.  
 Müller, H. u. Bräunlich 80.  
 Müller, J., s. Bamberger, E.  
 Müller, J. A. 78.  
 Müller, P. Th. 23.  
 Müller, W., s. Hoff, J. H. van't.  
 Mulder, E. 43.  
 Muspratt, M. u. Smith, E. 73.  
 Muthmann u. Böhm 49.  
 Mylius, F. u. Dietz, R. 82.

## N.

Nabl, A. 66.  
 Nägeli, E. 162.  
 Nahm 237.  
 Namias 470.  
 Natanson, F. 403.  
 Naumann, A. 26.  
 Nef, J. U. 137, 141, 151, 155, 156, 185.  
 Nencki, M. 152, 226.  
 Nernst, W. 28.  
 — u. Bose, E. 28.  
 Nesbitt, B. 220.  
 Neuberg, C. 106, 181, 183, 225, 371.  
 Neuberg, L., s. Wohl, A.  
 Neumann 343.  
 Neumann, A. 212.  
 Newcombe, Fr. 227.  
 Niemientowski, St. v. 178.  
 — u. Rosanski 176.  
 Nietzsche, R. 392.  
 — u. Geese, W. 148.  
 Nilson 252.  
 Nilson, L. F. † 33.  
 Noak, K. 461.  
 Nobbe u. Hiltner 255.  
 Noelting, E. u. Forel, G. 43.  
 — u. Hanslik 398.  
 Nörrenberg, R. 303.  
 Noll, A. 220.  
 Norris, J. F. u. Franklin, A. J. 75.  
 Noyes, A. A. u. Oottle, G. J. 13.  
 Noyes, W. A. 155, 164.

## O.

Oehler 166, 293, 364, 369.  
 Okerblom, J. 225.  
 Olivier, s. Schäfer.  
 Ollendorff, G., s. Buff, O.  
 Oppenheimer, C. 219.  
 Orloff, P. 6.  
 Orndorff, W. R., s. Megraw, H. A. 124.  
 Orton, K. J. P., s. Chataway, F. D.  
 Osborne, Th. B. 210.  
 Osborne, W., s. Thiele, J.  
 Osborne, W. A. 227.  
 Oslan, L., s. Goldschmidt, H.  
 Osmond, F. 77.  
 Ossenberg, A., s. Zincke, Th.  
 Osswald, G. 123.  
 Ost, H., u. Wehmer, C. 296.  
 Ostrejko 360.  
 Ostwald, W. 2, 3, 6.  
 Oswald, Ad. 213.  
 Ota, K., s. Jones, H. C.

## P.

Paal, C., s. Benker, C.  
 Paehlig 253.  
 Pagel, s. Schlagdenhauffen.  
 Palmaer 8, 27.  
 Papastravos, St. C. 135.  
 Parow 350.  
 Parry, E. J. 89.  
 Partheil, A., Amort, E. u. Gronover, A. 209.  
 Pasternack, R., s. Michaelis, A.  
 Pastor, J. 79.  
 Paton, N. 228.  
 Paul, V. 149.  
 Pauli 211.  
 Pauly, H. 445.  
 Pawek 286.  
 Peachey, S. J., s. Pope, W. J.  
 Péchard, E. 76.  
 Pechmann, H. v. 125, 168.  
 Pelgry, s. Holde.  
 Pellegrin, M. 151.  
 Perkin, A. G. 424, 428, 429, 430.  
 — s. Newbury, F. G.

Perkin, W. H. u. Sprankling, C. H. G. 132.  
 — u. Thorpe, J. F. 163.  
 — s. Bowtell, N. E.  
 — s. Carpenter, H. C. H.  
 — s. Lees, F. H.  
 Perkin jun., W. H. 108.  
 — s. Gilbody, A. W.  
 Perot s. Fabry, Ch.  
 Peter, A. H. 156.  
 Peterkin, J. D., s. Dixon, H. B.  
 Peters 325.  
 Petrenko-Kritschenko, P.  
 — u. Rosenzweig, S. 187, 188.  
 Petterson 245.  
 Petterson, A. 240.  
 Pettit, J. H. 9.  
 Pfaundler 455.  
 Pfeiffer, H. 135.  
 Pfeiffer, O. 297.  
 Pflüger, E. 218, 219.  
 Piccini, A. 38, 62.  
 — u. Bricci, N. 62.  
 Pick 214.  
 Pierron, P. 149.  
 Pinkus, S. N., s. Hopkins, F. G.  
 Pinnow, J. 375.  
 — u. Saemann, C. 146.  
 — u. Wiskott, F. 391.  
 Pinnow, S. 191.  
 Pissarjewski, L., s. Melikoff, P.  
 Pitkeathley, W., s. Purdie, Th.  
 Pitsch, M., s. Michaelis, A.  
 Pitt, A. E., s. Hewitt, J. T.  
 Polidori 51.  
 Pollok, J. H. 11.  
 Pope, W. J. u. Harvey, A. W. 101.  
 — u. Peachey, S. J. 101, 114.  
 — u. Rich, E. M. 101.  
 — s. Kipping, J. S.  
 Posner, Th. 160, 208.  
 — u. Fahrenhorst, J. 185.  
 Pottevin 227.  
 Pouget 59.  
 Poupe 324.  
 Precht, J. 464, 467.  
 Price, Th. S. 13.  
 Priwoznik 283.  
 Proskowetz 247.

Prud'homme, M. 66.  
 Prumier 67.  
 Prunier, L. 90.  
 Pzcolka 272.  
 Pütseh, A. 295.  
 Purdie, Th. u. Pitkeathley,  
 W. 104.  
 Pyrocide Tamping Co. 301.

## R.

Raabe, P. 119.  
 Rabinowitsch, L. 237.  
 Rach, O., s. Bischoff, C. A.  
 Raethel, O. 471.  
 Ragland, C. D. 137.  
 Ragosin, V. J. 363.  
 Rammelsberg, C. Fr. † 2, 34.  
 Ramsay, W. 53.  
 — u. Travers, M. W. 34,  
 246.  
 Raoult, F. M. 2.  
 Rapp 474.  
 Rapp s. Buchner.  
 Rawson, Chr. 439.  
 Ray, P. O. 46.  
 Reach, F. 215.  
 Reese, C. L. 70.  
 Regelsberger, F. 307, 432.  
 Reichardt 330.  
 Reid, E. E., s. Remsen, J.  
 Reiganum, M. 4.  
 Reinecke, E., s. Knoevenagel, E.  
 Remsen, J. 34.  
 — u. Reid, E. E. 150.  
 Remy 327.  
 Renault, A. 44.  
 Reverdin, Fr. u. Düring,  
 Fr. 390.  
 Reynaud, G., s. Hébert, A.  
 Rhenania, chemische Fabrik 302.  
 Rica-Rosellini, E., s. Manuelli, C.  
 Rich, E. M., s. Pope, J. W.  
 Richards, W. T. 35.  
 — u. Baxter, G. P. 78.  
 — u. Cushman, A. S. 80.  
 — u. Faber, H. B. 42.  
 — u. Harington, W. L. 9.  
 — u. Lewis, G. N. 27.  
 Richardson, G. M. und  
 Adams, M. 138.  
 Richter, M. M. 86.

Richter, W., s. Auwers, K.  
 Riedler 266.  
 Riedler-Stumpf 266.  
 Riegler 370.  
 Riemer 263.  
 Rigaut, H., s. Lang, W. R.  
 Rimbach, E. 5, 96.  
 Rinkenberger, A. 123.  
 Rinne, F. 17.  
 Riter 282.  
 Rix 311.  
 Roberts 279.  
 Robinson 362.  
 Röhmann, F. u. Bial, M.  
 228.  
 Rogóyski 249.  
 Rohde, A. 150.  
 Rohland, P. 69, 310.  
 Roland, P. 44.  
 Romanoff 275.  
 Roos 212.  
 Rooseboom, H. W. 98.  
 Rosanski, s. Niementowski.  
 Rosenheim 231.  
 Rosenheim, A. u. Itzig, H.  
 105.  
 — u. Liebknecht, O. 76.  
 — u. Sasserath, E. 81.  
 Rosenqvist, E. 217.  
 Rosenstiehl, A. 375.  
 Rosenthal 365.  
 Rosenzweig, S., s. Petrenko-Kritschenko, P.  
 Rothe 247.  
 Rothenbach 347, 349.  
 Rubenovitch, E. 39.  
 Rudolph, Ch. 383.  
 Rücker, s. Werner, A.  
 Ruffer 330.  
 Rümker 322.  
 Rümker, v. 257, 313.  
 Rümpler 325.  
 Ruff, O. 105.  
 — u. Ollendorff, G. 181.  
 Rung, F. 439.  
 — s. Binz, A.  
 Runge, C. 459.  
 Rupe, H. 386.  
 Rupp, G. 243.  
 Russel, J. W. 462.

## S.

Saarbrückener Gusstahlwerke 275.

Sabajeneff, R. 53.  
 Sabatier, P. 42.  
 — u. Senderens, J. B. 134.  
 Sabitzki 351.  
 Sachs 324.  
 Sachs, Fr. 419.  
 — s. Ehrlich, P.  
 Saemann, C., s. Pinnow, J.  
 Salaskin, S., u. Zaleski, J.  
 223.  
 Salcher, B. M., s. Goldschmidt, H.  
 Saligny 362.  
 Salkowski, E. 217, 219,  
 224.  
 Salzbergwerk Neu-Staßfurt 308.  
 Samson, E., s. Blank, B.  
 Sansone, A. 444.  
 Sarghl, J. 44.  
 Sasserath, E., s. Rosenheim, A.  
 Sattmann 271, 276.  
 Saundert, A. P. 58.  
 Say-Gramme 323.  
 Schaar-Rosenberg, F., s. Fischer, A.  
 Schäfer u. Olivier 225.  
 Schaer, s. Kahlbaum.  
 Schaer, E. 184.  
 Schall, C. 441.  
 Scharrer 297.  
 Schaum, K. 6, 31, 88, 94.  
 Scheele 49.  
 Scheele, K. v. 48.  
 Scheibler, O. † 83, 312 f.  
 Scheij 353.  
 Scheller 247.  
 Schenk, B. 6.  
 — u. Schneider, Fr. 6.  
 Scherf, C. T. 444.  
 Scheurer-Kestner, A. † 292.  
 Schieffer, H., s. Heusler, F.  
 Schiff, R. 111, 118.  
 Schild, L., s. Kehrman, F.  
 Schilow, N. 14.  
 Schimmel u. Co. 87.  
 Schindler, P., s. Michaelis, A.  
 Schlagdenhauffen u. Pagel 35.  
 Schleicher, F., s. Auwers, K.  
 Schmid, H. 451.  
 Schmidt u. Hänsch 325.  
 Schmidt, E. 235, 262.  
 Schmidt, J. 88, 206.

- Schmidt, P. 224.  
 Schmidt, R. E. u. Gattermann, L. 435.  
 Schneider, F. 411.  
 Schneider, Fr., s. Schenk, R.  
 Schneidewind 250, 315.  
 — u. Krüger 256.  
 Schniewind 269.  
 Schoeller, A. 27, 46.  
 Schönchen, N. 470.  
 Schöndorff, B. 222.  
 Schönfeld 334.  
 Scholl, H. 458.  
 Scholtz, M. 115, 175.  
 Schon, C. V., s. Budde, C. C. L. G.  
 Schreber, K. 9.  
 Schreib, H. 307.  
 Schreiner, s. Kahlenberg.  
 Schroedter 264.  
 Schryver, S. B. 371.  
 Schuch 309.  
 Schümann, M., s. Hantzsch, A.  
 Schütz 232.  
 Schuhmacher 316.  
 Schuhmann, V. 463.  
 Schuliatschenko 310.  
 Schultz, G. 87, 297, 368, 369, 467.  
 Schultz, M. 184.  
 Schultze, A. 45.  
 Schulz, Fr. N. 211.  
 Schulze 253.  
 Schulze, E. 216.  
 — u. Winterstein, E. 206, 215, 216.  
 Schwarz 336, 337.  
 Schwarz, Ph., s. Zinke, Th.  
 Seebald, F., s. Hantzsch, A.  
 Seitz, W., s. Abegg, R.  
 Sementschenko, s. Kurnakoff, N. S.  
 Senderenz, J. B. 60.  
 Sendtner, B. 240.  
 Seton u. Stevenson 301.  
 Seubert, K. 3, 34.  
 Sieverts, A. 306.  
 Sigmund, A. v. 12.  
 Silber, P., s. Ciamician, G.  
 Simmersbach 268.  
 Simmersbach-Zabrze, O. 274.  
 Singer, L. 88.  
 Skiba, W., s. Werner, A.  
 Skogland 302.  
 Skrapu, Zd. 130.  
 Slama, Fr. 430, 431.  
 Slawinski, K., s. Wagner, G.  
 Smith, E. 71.  
 — s. Muspratt, M.  
 Smith, E. F., s. Ebanh, C.  
 — s. Foster, A. R.  
 — s. Tunnel, B. W.  
 Soc. Chim. des Mines du Rhône anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier 145, 380, 407.  
 Société des Usines de produits chimiques de Montney 305.  
 Soederbaum 86.  
 Soltsien 238, 239.  
 Solvay u. Co. 305.  
 Sommerlad, H. 41.  
 Spanjer, O., s. Wormser, O.  
 Speranzki, A. 53.  
 Spiegel, L. 182.  
 Spilker, s. Krämer.  
 Spirek 289.  
 Spiro, K. 215.  
 Spitzer, W. 223.  
 Sprankling, C. H. G., s. Bone, W. A.  
 — s. Perkin, W. A.  
 Spruck, W. 79.  
 Spüller 263.  
 Staedel, W. 65.  
 Stahl 358.  
 Staudenmeyer, L. 50.  
 Stauer, B. 310.  
 Stavenbagen, R. 70.  
 Steffens, H. P. 75.  
 Steinbart, s. Nehling.  
 Steinsitzer, s. Werner, A.  
 Stelzner, R., s. Gabriel, S.  
 Stengel 323.  
 Stepanow 362.  
 Steuart 360.  
 Stevenson u. Evans 270.  
 — s. Seton.  
 Stiegelmann, A., s. Bamberger, E.  
 Stift 324.  
 Stille 273.  
 Stobbe, H. 94.  
 Stock, A. 398, 399.  
 Stocklassa 315.  
 Stoeckl, K. u. Vanino, L. 17.  
 Stöffler, E. 311.  
 Stöpel 318.  
 Stokes, H. N. 58.  
 Stoney, G. 65.  
 Straßer, H. u. Merz, V. 378.  
 Strauch, M. 346.  
 Strömholm, D. 91.  
 Strohmer 326.  
 Strube 313.  
 Strzyzowsky 239.  
 Stubenrauch, v. 301.  
 Studer, A., s. Liebmann, A.  
 Stutzer u. Hartlieb 310. †  
 — u. Wernekinck, K. 319.  
 Sudborough, J. J., s. Lloyd, L. L.  
 Süvern, C. 446.  
 Sulc, O. 81.  
 Sundmacher, W., s. Meyer, R.  
 Susuki 216.  
 Swarts, F. 145, 207.  
 Szarvasy, E. C. 420.  
 — u. Messinger, C. 68.  
 Szolowski, B., s. Bamberger, E.  
 T.  
 Tacke 252.  
 Täuber, E. 182.  
 Tafel, J. 149.  
 — s. Baillie, Th. B.  
 Tambor, J., s. Kostanecki, St. v.  
 Tanatar, S. 47, 54, 55.  
 Tancrét, O. u. G. 429.  
 Terril, M. 284.  
 Thaeter, K. 233.  
 Thallner 262, 273.  
 Thiel 304.  
 Thiel, A., s. Küster, F. W.  
 Thiele, E. C. 362.  
 Thiele, J. 88, 134, 136, 153.  
 — u. Holzinger, O. 177.  
 — u. Osborne, W. 91, 205.  
 Thiernisch, M. 220.  
 Thörner 294.  
 Thörner, W. 296.  
 Thomas, G. E. 70.  
 Thomas, P., s. Kehrman, F.  
 Thomas, V. 52, 153.  
 Thoms, H. 233, 243.  
 Thomsen, J. 74.  
 Thomson, J. J. 20.

Thon, E., s. Kahlbaum, W. A.  
 Thorpe, J. F., s. Perkin, W. H.  
 Thurnwald 335.  
 Tickle, Th., s. Collie, J. N.  
 Tiemann, F. † 85, 183, 196, 197.  
 Tilden, W. A. 89.  
 Tirmann 301.  
 Tischtschenko, W. 194.  
 Tollens, B. 166, 371.  
 Tommasi, D. 43, 54.  
 Traube, J. 88.  
 Traube, W. u. Eyme, A. 155.  
 — u. Lehrmann, A. 166.  
 Traun, F. A., s. Auwers, K.  
 Travers, s. Ramsay.  
 Treadwell 34.  
 Treubert, s. Vanino.  
 Trillat, A., s. Adrian.  
 Troost 459.  
 Truchot, K. 34.  
 Tryller, H. 142, 382.  
 Tschernoff 267.  
 Tschirner, F., s. Bamberger, E.  
 Tschugaeff, L. 132.  
 Tsunets, R. 308.  
 Tunnel, R. W., u. Smith, E. F. 67.  
 Twitchell 352, 356.

## U.

Uehling u. Steinbart 267.  
 Uhlenhut, R. 56.  
 Ullmann 297.  
 Ullmann, Fr. 373, 408.  
 Ulzer 356, 394.

## V.

Valenta, E. 461, 463, 466, 471, 472, 474.  
 — s. Eder.  
 Valeur, A. 184.  
 Vanino, L. 42, 56, 58, 61.  
 — u. Treubert 61.  
 — s. Stoeckl, K.  
 Vaubel, W. 36, 88, 213, 370.  
 Veit, A. 123.  
 Verchow 346.

Verein chem. Fabriken Mannheim 304.  
 Verley 319.  
 Verley, A. 195, 196.  
 Verneuil, A., s. Wyruboff, G.  
 Vèzes, M. 81, 82.  
 Viard, G. 78.  
 Vibrans-Wendhausen 253.  
 Vidal, H. R. 204, 413, 442.  
 Vidal fixed Aniline dyes, The Limited 442.  
 Vieille, P. 298.  
 Vigouroux, E. 51.  
 Villard, B. 15.  
 Ville, J. 401.  
 Villiger, V., s. Baeyer, A. v.  
 Virchow, C. 354.  
 Vitali, D. 38.  
 Vittenet, H. 40.  
 Vogel 247, 275.  
 Vogel, H. W. † 1, 83.  
 Voges 232.  
 Voigtländer 455, 454.  
 Voit, C. 218.  
 Voit, F. 219, 224.  
 Vollenbruch, H. 461.  
 Vongerichten, E. 182.  
 Vorländer, D. 90.  
 — u. Gärtner, S. 169.  
 Votocek, E. 184.  
 — u. Zenisek, E. 132.

## W.

Wagner, E. 55.  
 Wagner, G. u. Brickner, W. 202.  
 — u. Slawinski, K. 201.  
 Wagner, J. 32.  
 Waisbein, M. 293.  
 Walden, P. 8, 100, 102, 103, 168.  
 Waldvogel 219.  
 Wallach, O. 107, 126, 165, 201.  
 Wang, E. 225.  
 Waring, s. Hodgkinson.  
 Warren, H. N. 51.  
 Waterhouse 455, 463.  
 Weber, C. O. 449.  
 Weber, K. O. 445.  
 Wedding 289.  
 Wedekind, E. 88, 108, 113, 114, 138.

Weger 358.  
 Wegschneider, B. 14.  
 Wehmer 340.  
 Wehmer, C., s. Ost, H.  
 Wehnelt, A. 458.  
 Wehrlin, H., s. Lorenz, R.  
 Weidel, H. † 84.  
 Weigmann 238.  
 Weihen-Stephan, Anstaltsbrauerei 332.  
 Weiler, M. 139, 151, 188.  
 Weinberg 375, 376.  
 Weinland, E. 227.  
 Weinland, R. F. 72.  
 — u. Lauenstein, O. 61.  
 Weintraub, E., s. Lunge, G.  
 Weisberg, J. 44.  
 Weihs-Hefner 323.  
 Weißberg, J., s. Engler, C.  
 Weide, R., s. Auwers, K.  
 Werner, A. 79.  
 — u. Conrad, H. E. 106.  
 — u. Herberger, Th. 93.  
 — u. Skiba, W. 131.  
 — u. Stianzy, E. 143.  
 —, Steinitzer u. Rücker 79.  
 West, R. B. 472.  
 Wetzol, G. 215.  
 Wharton, F. M., s. Frankland, P.  
 Wheeler 275.  
 Wheeler, H. L. u. Barnes, B. 129.  
 White 287.  
 Whitlock, T. C. 36.  
 Wiborgh 273.  
 Wichelhaus, H. 438.  
 Wichmann 457.  
 Wichmann, A. 210.  
 Widmann, O. 441.  
 Wiede, O. F. 69.  
 Wiedemann, G. † 2.  
 Wienands, A., s. Biltz, H.  
 Wiener, H. 223.  
 Wiesner, O. 458, 460.  
 Wijs 354, 357.  
 Will 334.  
 Willian 262.  
 Willot 318.  
 Willstätter, R. 164.  
 Wilsing, J. 35.  
 Windisch 330, 332.  
 Winkler, Cl. 296.  
 Winkler, L. W. 74.  
 Winterstein, E., s. Schulze, E.

- |   |  |   |
|---|--|---|
| <p> <b>Wischin</b> 88, 361.<br/> <b>Wislicenus, J.</b> 166.<br/> <b>Wislicenus, W.</b> 118, 424.<br/> <b>Wiskott, F., s. Pinnow, J.</b><br/> <b>Wörner, E.</b> 223.<br/> <b>Wohl, A.</b> 105.<br/>         — u. <b>Neuberg, C.</b> 208.<br/>         — u. <b>Neuberg, L.</b> 194.<br/> <b>Wohllwill</b> 306.<br/> <b>Wolf, L. C.</b> 292.<br/> <b>Wolff, J.</b> 377.<br/> <b>Wolff, W.</b> 298.<br/> <b>Wolfenstein, R.</b> 147.<br/>         — s. <b>Auerbach, M.</b><br/>         — s. <b>Bumcke, R.</b><br/>         — s. <b>Hohenemser, W.</b><br/>         — s. <b>Moritz, C.</b><br/> <b>Wolfs, H., s. Bülow, C.</b><br/> <b>Wollny</b> 247, 248.<br/> <b>Wood, R. W.</b> 460.       </p> | <p> <b>Wormser, O. u. Spanjer,</b><br/>           <b>O.</b> 310.<br/> <b>Worstall, R. A.</b> 142.<br/> <b>Wrench u. Son</b> 455.<br/> <b>Wülfing, A., Anilinölfabrik</b><br/>           150, 372.<br/> <b>Wüst</b> 264, 267.<br/> <b>Wulff</b> 323, 324.<br/> <b>Wyrouboff, G. u. Verneuil,</b><br/>           <b>A.</b> 47.<br/> <b>Wyss-Naef</b> 300, 445.       </p> <p style="text-align: center;"><b>Y.</b></p> <p> <b>Yssel de Schepper, D. W.</b><br/>           430.       </p> <p style="text-align: center;"><b>Z.</b></p> <p> <b>Zaleski, J., s. Salaskin, S.</b><br/> <b>Zalozieki</b> 363.       </p> | <p> <b>Zegringer</b> 295.<br/> <b>Zeidler</b> 264.<br/> <b>Zeifs</b> 454.<br/> <b>Zelinsky, N.</b> 81.<br/> <b>Zembrzowski, K. v., s. Lab-</b><br/>           <b>hardt, H.</b><br/> <b>Zenisek, E., s. Votocek, E.</b><br/> <b>Zentnerszwer, M.</b> 16.<br/> <b>Zeyringer</b> 266.<br/> <b>Zincke, Th. u. Ossenbeck,</b><br/>           <b>A.</b> 426.<br/>         — u. <b>Schwarz, Th.</b> 132.<br/> <b>Zoepfl, G.</b> 358.<br/> <b>Zopf, H.</b> 441.<br/> <b>Zscheye</b> 323.<br/> <b>Zsigmondy</b> 280.<br/> <b>Zuelzer, G.</b> 220.<br/> <b>Zulkowski</b> 45, 309, 310.<br/> <b>Zunz</b> 213.       </p> |
|---|--|---|

## Berichtigungen.

- S. 34, Z. 22 von oben lies viel statt niel.  
 S. 174, Z. 5 von oben lies Methyloperazin statt Methypiperizin.  
 S. 391, Z. 2 von unten lies Indazoltriazolen statt Indazotriazolen.  
 S. 438, Z. 11 von oben lies Indoxylkörper statt Indioxylkörper.









UNIVERSITY OF MICHIGAN



3 9015 06817 2447

